توزيع جزيئات الغاز المثالي بالنسبة للسرعة .

**توزيع ماكسويل :**

يعتبر التوزيع الاحتمالي للسرعة أو الجملة عن الحالات المختلفة من أهم التوزيعات في الفيزياء الإحصائية . وتستخدم نظرية ماكسويل للغاز المثالي للتعرف على طرق دراسة الجمل المتألفة من عدد كبير من الجسيمات . وعليه تمثل كل جزيء بنقطة مادية كتلتها m حيث تتغير سرعتها من جراء التصادمات التي تتم بين الجزيئات ولحساب التوزيع الاحتمالي لسرعة هذه الجزيئات ، نفترض أن جميع اتجاهات حركة الجزيء في الفضاء لها الاحتمال نفسه ، وهذا من جراء الحركة العشوائية للجسيمات في حالة الغاز المتوازن ولنفرض أيضاً أن مساقط السرعة ( $v_z , v_y , v_x$ ) هي مقادير عشوائية مستقلة الواحدة عن الأخرى . نكتب التوزيع الاحتمالي من أجل $v_z , v_y , v_x$ على النحو الآتي

$$dw(v_x) = f(v_x^2)\, dv_x \quad , \quad dw(v_y) = f(v_y^2)\, dv_y \;,\; dw(v_z) = f(v_z^2)\, dv_z$$

هنا نلاحظ أنه تم التعبير عن كثافة الاحتمال من أجل جميع المساقط من خلال تابع واحد $f$ وذلك من جراء الاحتمال المتساوي لها . ونلاحظ أيضاً أن التوزيع الاحتمالي متعلق فقط بالقيمة المطلقة للمسقط وليس بإشارته . فعلى سبيل المثال علينا أن نلاحظ أن الجزيئات التي قيم مساقطها $v_x = 100\ m/sec$ هي نفسها عندما تكون قيم مساقطها $v_x = -100\ m/sec$ لذلك فإن التابع $f$ يتعلق بمربع المساقط .

إن احتمال كون الجزيء يتحرك بسرعة معينة $\vec{v}$ يساوي احتمال أخذ المساقط الثلاث لقيمها الموافقة أي أن [ $dw(\vec{v}) = F(v_x , v_y , v_z)\, dv_x\, dv_y\, dv_z$

ومن جراء تساوي الاحتمال في جميع اتجاهات الحركة فإن التابع $F$ متعلق فقط وبشكل مباشر بـ $v^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2$ وليس بـ $v_z$ و $v_y$ و $v_x$ بشكل منفرد .

وبما أن المساقط $v_z , v_y , v_x$ هي مقادير عشوائية مستقلة ينتج لدينا من فرضية جداء الاحتمالات أن

$$dW(v_x , v_y , v_z) = dW(v_x)\, dW(v_y)\, dW(v_z)$$

وبالتالي فإن

$$F(v^2) = f(v_x^2) \cdot f(v_y^2) \cdot f(v_z^2)$$

ولإيجاد شكل التابعين $F$ و $f$ نأخذ لوغاريتم العلاقة السابقة فنجد :

$$\ln F(v^2) = \ln f(v_x^2) + \ln f(v_y^2) + \ln f(v_z^2)$$

وبالمفاضلة بالنسبة لـ $v_x^2$ ( نكتب الطرف الأيسر بالشكل التالي ) .

$$\frac{\partial}{\partial (v_x^2)} \ln F(v^2) = \frac{1}{F} \frac{dF}{d(v^2)} \cdot \frac{\partial (v^2)}{\partial (v_x^2)} = \frac{1}{F} \frac{dF}{d(v^2)}$$

وعند اعتبار مساقط السرعة هي متحولات مستقلة نجد

$$\frac{1}{F}\frac{dF}{d(v^2)} = \frac{1}{f}\frac{df}{d(v_x^2)}$$

وعندما يكون التابعان لمتحولين مستقلين مختلفين متساويين ثابتاً واحداً فإنه علينا اعتبار هذين التابعين متساويين ومساويين لقيمة واحدة.

$$\frac{1}{F}\frac{dF}{d(v^2)} = -B \quad , \quad \frac{1}{f}\frac{df}{d(v_x^2)} = -B$$

وبحل هاتين المعادلتين نحصل على العلاقتين التاليتين.

$$f(v_x) = A\, e^{-Bv_x^2} \quad , \quad F(v) = B\, e^{-Bv^2}$$

ومن هاتين العلاقتين نجد أن $B>0$. وإلا فإنه كلما كانت السرعة أكبر كان الاحتمال أكبر (كبيراً).

يتم تحديد الثابتين $A$ و $B$ من شرط التنظيم ومن العلاقة $F(v^2)=f(v_x^2)f(v_y^2)f(v_z^2)$

$$\int_{-\infty}^{+\infty} A\, e^{-Bv_x^2}\, dv_x = 1 \qquad B = A^3$$

ومنه نجد أن قيمة $A$ هي (بالاستفادة من تكاملات بواسون).

$$A = (B/\pi)^{1/2}$$

وبالتالي فإن التوزيع يكتب بالشكل التالي.

(توزيع $F$) $$dW(v_x, v_y, v_z) = \left(\frac{B}{\pi}\right)^{3/2} e^{-Bv^2}\, dv_x\, dv_y\, dv_z$$

ويمكن كتابته من أجل المساقط الثلاثة على النحو التالي

$$dW(v_x) = \left(\frac{B}{\pi}\right)^{1/2} e^{-Bv_x^2}\, dv_x$$

$$dW(v_y) = \left(\frac{B}{\pi}\right)^{1/2} e^{-Bv_y^2}\, dv_y$$

$$dW(v_z) = \left(\frac{B}{\pi}\right)^{1/2} e^{-Bv_z^2}\, dv_z$$

إن ظهور الوسيط $B$ الذي يميز عدد الجزيئات ذات السرع المختلفة ليعتبر حجة مميزة في العلاقات التي تم الحصول عليها. وإن ظهور هذا الوسيط مرتبط بجوهر طرق الدراسة الإحصائية.

١) المعنى الفيزيائي للوسيط $\beta$ .

**- ضغط الغاز على جدار الوعاء:**

ندرس التصادم المرن للجزيء مع جدار الوعاء. عند التصادم تتغير المساقط الناظمية للسرعة إشارتها بينما تحافظ المساقط المماسية على قيمتها. فإذا فرضنا أن المحور $oz$ عمودي على سطح الجدار يكون:

$$v_{2z} = -v_{1z} \;,\; v_{2x} = v_{1x} \;,\; v_{2y} = v_{1y}$$

حيث $v_1$ و $v_2$ هما سرعتا الجسيم قبل التصادم وبعده.

فإن تغير الدفع الموافق يعطى بالعلاقة التالية:

$$\vec{\Delta P} = 2m\, v_{2z}\, \vec{k}$$

حيث $\vec{k}$ هو متجه الواحدة مع المحور $z$.

عند كل تصادم فإن الجدار يكتسب تزايداً في الدفع مساوياً بالقيمة المطلقة ولكنه مختلف في الإشارة.

لنفرض أن $\vec{\Delta I}$ هو الدفع الذي يكتسبه الجدار ذو السطح $S$ خلال الفترة الزمنية $\Delta t$.

واعتماداً على قوانين الميكانيك، لدينا $\vec{\Delta I} = \vec{F}.\Delta t$ .

حيث $\vec{F}$ هي متوسط ~~حقيقة~~ القوة المضاعفة من جهة الجزيئات على السطح.

وبالتعريف فإن الضغط يتحدد بقسمة القوة على السطح $F/S$ . ويكمن الصعوبة الأساسية في حساب الضغط في امتلاك الجسيمات سرعاً مختلفة. فلو كان لكل جسيم نفس مسقط السرعة $v_z$ فإن المناقشة تقود إلى أنه خلال الزمن $\Delta t$ تصل جميع الجسيمات الموجودة في الطبقة التي سماكتها $v_z \Delta t$ إلى السطح وإن متوسط عددهم يساوي حجم الطبقة المجاورة للجدار $v_z \Delta t . S$ مضروباً في كثافة الغاز $n$ أي أنه يساوي $n.v_z.\Delta t.S$ . ونعتبر الزمن $\Delta t$ صغيراً جداً بحيث يكون الجدار ($v_z \Delta t$) أصغر من المسار الحر الوسطي. وعند ذلك يمكن إهمال تصادم الجزيئات مع بعضها البعض. وفي الواقع فإن قسماً من هذه الجزيئات تملك قيماً محددة $v_z$ .

وبالاعتماد على التوزع على المحور $oz$ (من الفقرة السابقة) فإن عدد الجزيئات في واحدة الحجم يعطى بالعلاقة

$$dn(v_z) = n.dW(v_z) = n\left(\frac{\beta}{\pi}\right)^{1/2}.e^{-\beta v_z^2}.dv_z$$

ومن هنا فإن متوسط عدد الجزيئات التي سرعتها $v_z$ والتي تصدم الجدار خلال الزمن $\Delta t$ هو.

$$dn(v_z).v_z.S.\Delta t = n\left(\frac{\beta}{\pi}\right)^{1/2} e^{-\beta v_z^2}.v_z.S.\Delta t.dv_z$$

وهذه الجزيئات تنقل للجدار دفعاً مساوياً

$$2m.n\left(\frac{\beta}{\pi}\right)^{1/2}.e^{-\beta v_z^2}v_z^2.dv_z.S.\Delta t$$

$$F = \frac{dP}{dt} = \frac{dm}{dt} = \frac{dv}{dt} = a$$

نكامل هذه العلاقة بالنسبة لـ $v_z$ في المجال من صفر وحتى اللانهاية (هنا لا تحسب الجزيئات المرتدة من الجدار والتي سرعتها $v_z<0$). وبعد ذلك نقسم النتيجة على $S.\Delta t$ فنحصل على

$$P=2mn\left(\frac{\beta}{\pi}\right)^{1/2}\int_0^{\infty} v_z^2\, e^{-\beta v_z^2}\cdot dv_z$$

لحساب التكامل نستخدم تكاملات بواسون فنحصل على ضغط الغاز:

$$P=\frac{m.n}{2\beta}=\frac{mN}{2\beta V}$$

وبمقارنة هذه العلاقة مع علاقة كلابيرون - مندلييف:

$$PV=\frac{m}{\mu}RT=KNT$$

نحصل على قيمة $\beta$

$$\beta=\frac{m}{2KT}.$$

وباعتبار هذه العلاقة يمكن إيجاد المعنى الفيزيائي للوسيط $\beta$. ومنه تتضح الصلة بين الإحصائية لأحد المقادير الترموديناميكية درجة الحرارة. وبالتالي فإن درجة الحرارة هي معيار خاص لشدة الحركة الداخلية للجزيئات.

- توزيع ماكسويل للسرعة غير الموجهة (طاقة الغاز المثالي):

ابتداءً من التوزيع الاحتمالي للسرعة يسمح بالتفسير الهندسي وهو يحدد احتمال وقوع نهاية متجه السرعة في عنصر حجم فضاء السرع، حيث تتوضع $v_x, v_y, v_z$ على المحاور الإحداثية الديكارتية. وبالانتقال إلى الإحداثيات الكروية $v, \theta, \varphi$ حيث

$v_x=v\sin\theta\cos\varphi$ ، $v_y=v\sin\theta\sin\varphi$ ، $v_z=v\cos\theta$

و

$$\frac{\partial(v_x,v_y,v_z)}{\partial(v,\theta,\varphi)}=v^2\sin\theta$$

ويعطى توزيع ماكسويل للسرعة بالنسبة للمتحولات الجديدة (الكروية) بالعلاقة التالية.

$$dW(v,\theta,\varphi)=\left(\frac{\beta}{\pi}\right)^{3/2} e^{-\beta v^2}\cdot v^2\sin\theta\, dv\, d\theta\, d\varphi$$

وبإجراء المكاملة بالنسبة لـ $\varphi$ و $\theta$ على جميع مجالات تغير هذين المتحولين. نكتب

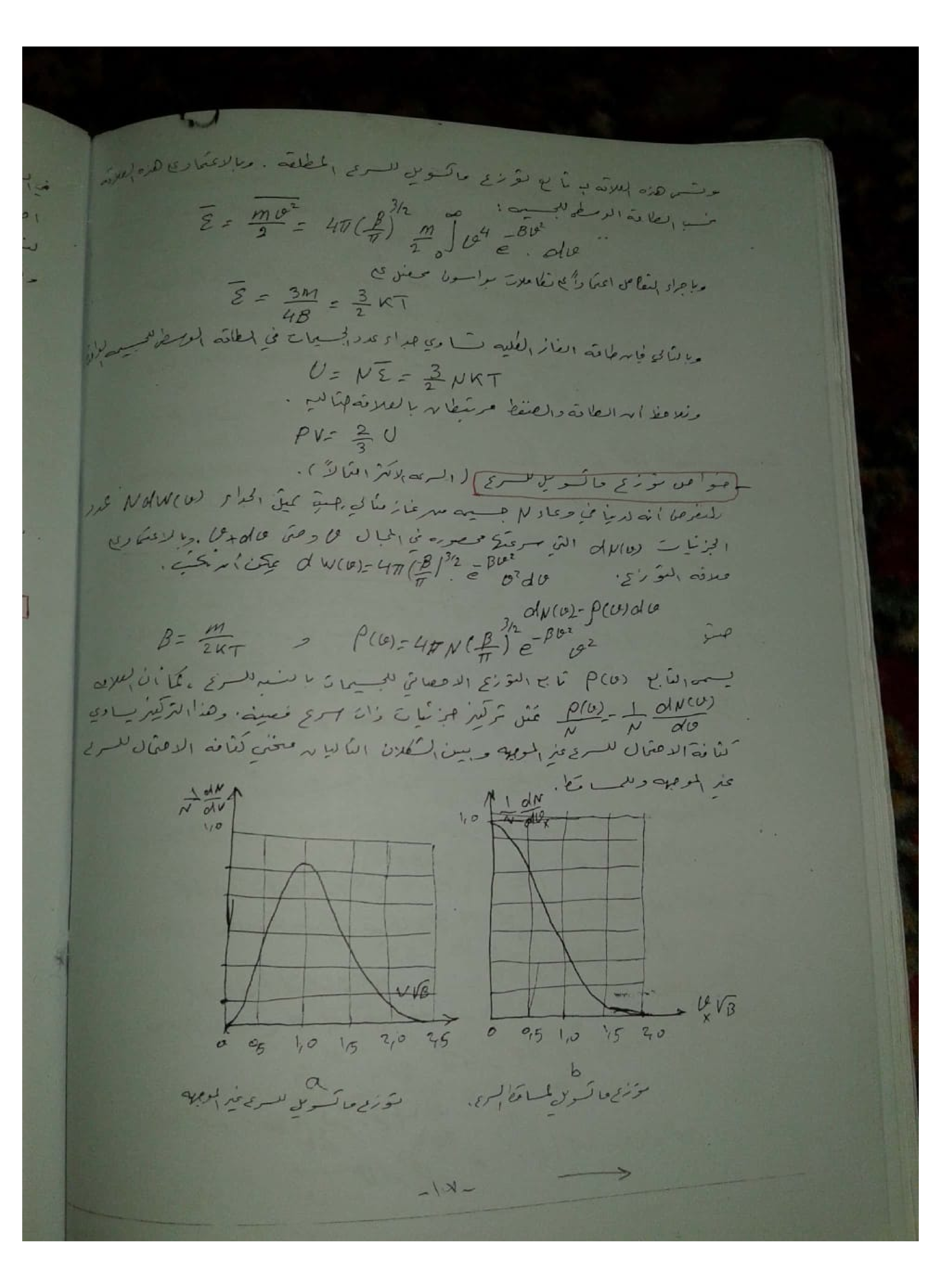
$$dW(v)=\int_0^{\pi}\int_0^{2\pi}\left(\frac{\beta}{\pi}\right)^{3/2}\cdot e^{-\beta v^2}\, v^2\sin\theta\, dv\, d\theta\, d\varphi$$

وبإجراء المكاملتين على $\theta$ و $\varphi$ بشكل مستقل عن المتحول $v$

$$\int_0^{\pi}\int_0^{2\pi}\sin\theta\, d\theta\, d\varphi=4\pi$$

وبالنتيجة نحصل على التوزيع التالي:

$$dW(v)=4\pi\left(\frac{\beta}{\pi}\right)^{3/2}\cdot e^{-\beta v^2}\, v^2\, dv$$



وتسمى هذه العلاقة بـ تابع توزع ماكسويل للسرع المطلقة . وبالاعتماد على هذه العلاقة نحسب الطاقة الوسطى للجسيم :

$$\bar{\varepsilon} = \frac{\overline{m v^2}}{2} = 4\pi\left(\frac{\beta}{\pi}\right)^{3/2}\frac{m}{2}\int_0^\infty v^4 e^{-\beta v^2} \cdot dv$$

وبإجراء التكامل اعتماداً على تكاملات بواسون نحصل على

$$\bar{\varepsilon} = \frac{3m}{4\beta} = \frac{3}{2}KT$$

وبالتالي فإن طاقة الغاز الكلية تساوي جداء عدد الجسيمات في الطاقة الوسطى للجسيم الواحد

$$U = N\bar{\varepsilon} = \frac{3}{2}NKT$$

ونلاحظ أن الطاقة والضغط مرتبطان بالعلاقة التالية .

$$PV = \frac{2}{3}U$$

- **خواص توزع ماكسويل للسرع** ( السرعة الأكثر احتمالاً ) .

لنفرض أنه لدينا في وعاء $N$ جسيم من غاز مثالي حبيس بحيث الجدار $NdW(v)$ عدد الجزيئات $dN(v)$ التي سرعتها محصورة في المجال $v$ وحتى $v+dv$ . وبالاعتماد على علاقة التوزع: $dW(v) = 4\pi\left(\frac{\beta}{\pi}\right)^{3/2} e^{-\beta v^2} v^2 dv$ يمكن أن نكتب .

$$dN(v) = \rho(v)\,dv$$

حيث

$$\rho(v) = 4\pi N\left(\frac{\beta}{\pi}\right)^{3/2} e^{-\beta v^2} v^2 \quad , \quad \beta = \frac{m}{2KT}$$

يسمى التابع $\rho(v)$ تابع التوزع الإحصائي للجسيمات بالنسبة للسرع ، كما أن العلاقة $\frac{\rho(v)}{N} = \frac{1}{N}\frac{dN(v)}{dv}$ تمثل تركيز جزيئات ذات سرع معينة. وهذا التركيز يساوي كثافة الاحتمال للسرع غير الموجهة وبين الشكلان التاليان منحني كثافة الاحتمال للسرع غير الموجهة وللمساقط .



a — توزع ماكسويل للسرع غير الموجهة

b — توزع ماكسويل لمساقط السرع .

في الشكل الأول نجد أن المنحنى يمتلك نهاية عظمى وهذا يفسر بأن التابع $P(\upsilon)$ مكون من مضروبين أحدهما متزايد والآخر متناقص عند تزايد السرعة $\upsilon$.

لنشتق $P(\upsilon)$ بالنسبة لـ $\upsilon$ ونساوي المشتقة بالصفر فنحصل على نقطة النهاية العظمى والتي تمثل بدورها السرعة الأكثر احتمالاً للجزيئات.

$$\frac{d}{d\upsilon}\left(e^{-\beta\upsilon^2}\cdot\upsilon^2\right)=0$$

ومنه نجد أن

$$\upsilon_m=\frac{1}{\sqrt{\beta}}=\sqrt{\frac{2KT}{m}}$$

وبالاعتماد على العلاقات (قيم التكاملات لبواسون) نحصل على القيمة الوسطى للسرعة والقيمة الوسطى لمربع السرعة.

$$\overline{\upsilon}=\int_0^\infty \upsilon\, dw(\upsilon)=\frac{2}{\sqrt{\pi\beta}}=\sqrt{\frac{8KT}{\pi m}}$$

$$\overline{\upsilon^2}=\int_0^\infty \upsilon^2\, dw(\upsilon)=\frac{3}{2\beta}=\frac{3KT}{m}$$

**ملاحظة:**

تكاملات بواسون

نسمي التكامل من الشكل

$$\int_0^\infty e^{-\alpha x^2} x^{2n+1}\, dx$$

أو من الشكل

$$\int_0^\infty e^{-\alpha x^2} x^{2n}\, dx$$

نسميه تكامل بواسون.

أو بشكل عام فإن تكاملات بواسون تمثل الشكل العام

$$I_m=\int_0^\infty x^m e^{-\alpha x^2}\, dx$$

حيث $\alpha$ وسيط و $m$ هو عدد صحيح زوجي أو فردي وبالتالي.

عندما يكون $m$ عدداً زوجياً فإن

$$I_m=I_{2n}=\int_0^\infty x^{2n} e^{-\alpha x^2}\, dx=\frac{(2n-1)!}{2^{n+1}}\sqrt{\frac{\pi}{\alpha^{2n+1}}}$$

وعندما يكون $m$ عدداً فردياً فإن

$$I_m=I_{2n+1}=\int_0^\infty x^{2n+1} e^{-\alpha x^2}\, dx=\frac{n!}{2\alpha^{n+1}}$$

وبالتالي فإن

$$I_0=\frac{1}{2}\sqrt{\frac{\pi}{\alpha}},\quad I_1=\frac{1}{2\alpha},\quad I_3=\frac{1}{2\alpha^2}$$

$$I_2=\frac{1}{2^2}\sqrt{\frac{\pi}{\alpha^3}}$$

**ملاحظة:** هذه قيم التكاملات الخاصة المستخدمة عند دراسة الاحصاءات الكوانتية.

$$1-\ \int_0^\infty \frac{x^3\,dx}{e^x-1} = \frac{\pi^4}{15}$$

$$2-\ \int_0^\infty \frac{x^{1/2}\,dx}{e^x-1} = \frac{\sqrt{\pi}}{2}\cdot 2{,}612 = 2{,}31$$

$$3-\ \int_0^\infty \frac{x\,dx}{e^x-1} = \frac{\pi^2}{6}$$

$$4-\ \int_0^\infty \frac{x^{3/2}\,dx}{e^x-1} = \frac{4}{3}\sqrt{\pi} \times 1{,}341$$

$$5-\ \int_0^\infty x^{3/2} e^{-x}\,dx = \frac{3}{4}\sqrt{\pi}$$

$$6-\ \int_0^\infty x^{1/2} e^{-x}\,dx = \frac{\sqrt{\pi}}{2}$$

$$7-\ \int_0^\infty \frac{x^2\,dx}{e^x-1} = 2{,}404$$

**صيغة ستيرلينغ:**

تستخدم هذه الصيغة في العلاقات التي تحتوي على الاعداد العاملة عندما تكون كبيرة جداً ويمكن الحصول على الصيغة التقريبية لصيغة ستيرلينغ على النحو التالي:

$$n! = 1\cdot 2\cdot 3\cdot 4 \cdots n$$

بأخذ لوغاريتم هذه العلاقة نجد

$$\ln(n!) = \ln(1\cdot 2\cdot 3 \cdots n) = \sum_{k=1}^{n} \ln k$$

فإذا كانت $K$ كبيرة لدرجة كافية $(K \gg 1)$ يمكن تحويل المجموع الى تكامل وبعد اجراء التكامل نحصل على صيغة ستيرلينغ التقريبية:

$$\ln(n!) = \sum_{k=1}^{n} \ln k = \int_1^n \ln k\,dk = k\ln k\Big|_1^n - \int_1^n dk \simeq n(\ln n - 1)$$

أي ان صيغة ستيرلينغ تعطى بالشكل التالي:

$$\ln N! = N\ln N - N$$

ويمكن كتابة صيغة ستيرلينغ التقريبية بالشكل التالي

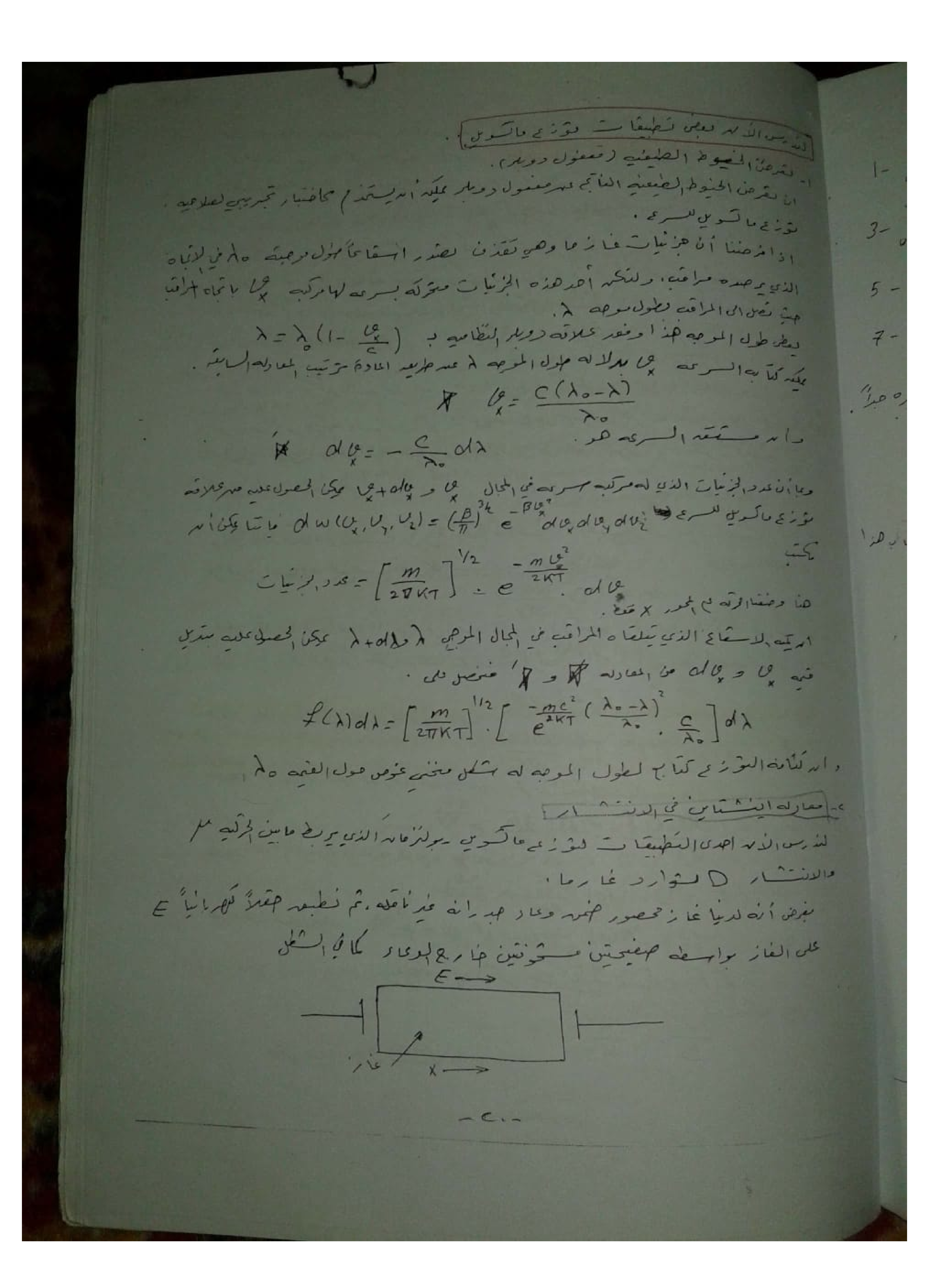
$$\ln N! = N\ln N - N = N(\ln N - 1) = N(\ln N - \ln e) = N\ln\frac{N}{e}$$

وهذا يعني أن

$$N! = \left(\frac{N}{e}\right)^N$$

وفي حال لم تكن $N$ صغيرة يجب استخدام صيغة ستيرلينغ بشكل أدق

$$N! = \sqrt{2\pi N}\left(\frac{N}{e}\right)^N$$



**لندرس الآن بعض تطبيقات توزيع ماكسويل :**

تعرض الخيوط الطيفية (مفعول دوبلر).

١- ان تعرض الخيوط الطيفية الناتج عن مفعول دوبلر يمكنه ان يستخدم كاختبار تجريبي لعلاقة توزيع ماكسويل للسرعة.

اذا افترضنا أن جزيئات غاز ما وهي تقذف لتصدر اشعاعاً طول موجته $\lambda_0$ في الاتجاه الذي يرصده مراقب، ولتكن أحد هذه الجزيئات متحركة بسرعة لها مركبة $v_x$ باتجاه المراقب حيث تصل الى المراقب وطول موجته $\lambda$.

يعطى طول الموجة هذا وفق علاقة دوبلر النظامية ب $\lambda = \lambda_0 \left(1 - \frac{v_x}{c}\right)$

يمكن كتابة السرعة $v_x$ بدلالة طول الموجة $\lambda$ عن طريق اعادة ترتيب المعادلة السابقة.

$$\bigstar \quad v_x = \frac{c(\lambda_0-\lambda)}{\lambda_0}$$

وان مشتقة السرعة هو:

$$\bigstar' \quad dv_x = -\frac{c}{\lambda_0}\, d\lambda$$

وبما أن عدد الجزيئات الذي له مركبة سرعة في المجال $v_x$ و $v_x + dv_x$ يمكن الحصول عليه من علاقة توزيع ماكسويل للسرعة $dw(v_x, v_y, v_z) = \left(\frac{\beta}{\pi}\right)^{3/2} e^{-\beta v^2} dv_x\, dv_y\, dv_z$ ما يمكن أن نكتب

$$\text{عدد الجزيئات} = \left[\frac{m}{2\pi KT}\right]^{1/2} \cdot e^{-\frac{m v_x^2}{2KT}} \cdot dv_x$$

هنا وضعنا [illegible] مع المحور x فقط.

ان كثافة الاشعاع الذي يتلقاه المراقب في المجال الموجي $\lambda$ و $\lambda + d\lambda$ يمكن الحصول عليه بتبديل فيه $v_x$ و $dv_x$ من المعادلة $\bigstar$ و $\bigstar'$ فنحصل على :

$$f(\lambda)\,d\lambda = \left[\frac{m}{2\pi KT}\right]^{1/2} \cdot \left[ e^{-\frac{mc^2}{2KT}\left(\frac{\lambda_0-\lambda}{\lambda_0}\right)^2} \cdot \frac{c}{\lambda_0}\right] d\lambda$$

وان كثافة التوزيع كتابع لطول الموجة له شكل منحني غوص حول القيمة $\lambda_0$.

**٢- معادلة اينشتاين في الانتشار :**

لندرس الآن احدى التطبيقات لتوزيع ماكسويل بولتزمان الذي يربط ما بين الحركية $\mu$ والانتشار $D$ لذرات غاز ما.

نفرض أنه لدينا غاز محصور ضمن وعاء جدرانه غير ناقلة، ثم نطبق حقلاً كهربائياً $E$ على الغاز بواسطة صفيحتين مشحونتين خارج الوعاء كما في الشكل

نأخذ $n(x)$ عدد الشوارد في واحدة الحجم على مسافة قدرها $x$ من نهاية المهبط ونفرض أن $q$ هي شحنة الأيون، فإن الطاقة الكامنة هناك مقارنة عن المسافة $x=0$ تساوي:

$$\varepsilon(x) = -qEx$$

ونفرض أن تركيز الشوارد غير كبير حتى لا يؤثر على تجانس قيمة الحقل الكهربائي.

وبسبب تدرج الطاقة سيكون هناك تدرج في تركيز الشوارد للغاز.

وباستخدام عامل بولتزمان من أجل الاحتمال النسبي لأن يكون للشاردة طاقة خاصة، تعطى بالعلاقة الثانية:

$$\frac{n(x)}{n(0)} = e^{\frac{-\varepsilon(x)}{KT}} = e^{\frac{qE_x}{KT}}$$

حيث $n(0)$ = تركيز الشوارد عند $x=0$ و $T$ هي درجة حرارة الغاز.

ونفرض أن حركية الشوارد $\mu$ لذلك سوف توجد سرعة انجراف للشاردة $\mu E$ في اتجاه الحقل $E$ وبالتالي تيار جاري من الشوارد وفق المحور $x$، تكون قيمته في واحدة المساحة والزمن هي:

$$J_d = n(x).\mu E$$

وإذا كان معامل الانتشار $D$ العائد للشوارد، فسيوجد تيار انتشار لها عبر واحدة المساحة عند مسافة $x$ تساوي قيمته له

$$J_D = -D\frac{dn(x)}{dx}$$

وهي مقاسة في واحدة الزمن في اتجاه تدرج التركيز، وفي حالتنا هذه لا يوجد تدفق للتيار، لذلك لن يكون هناك محصلة لحركة الشوارد (أي أن المحصلة صفراً) وبالتالي

$$J_d + J_D = 0$$

ومن المعادلتين السابقتين نحصل على:

$$* \quad n(x).\mu E = D\frac{dn(x)}{dx}$$

لنأخذ قيم $n(x)$ (من عبارة الاحتمال النسبي). ثم نشتقها فنجد

$$\frac{d(n(x))}{dx} = n(0).\frac{qE}{KT}.e^{\frac{qE_x}{KT}}$$

نعوض هذه القيمة في العلاقة الأخيرة * فنجد:

$$n(x)\mu E = D.n(0)\frac{qE}{KT}.e^{\frac{qE_x}{KT}}$$

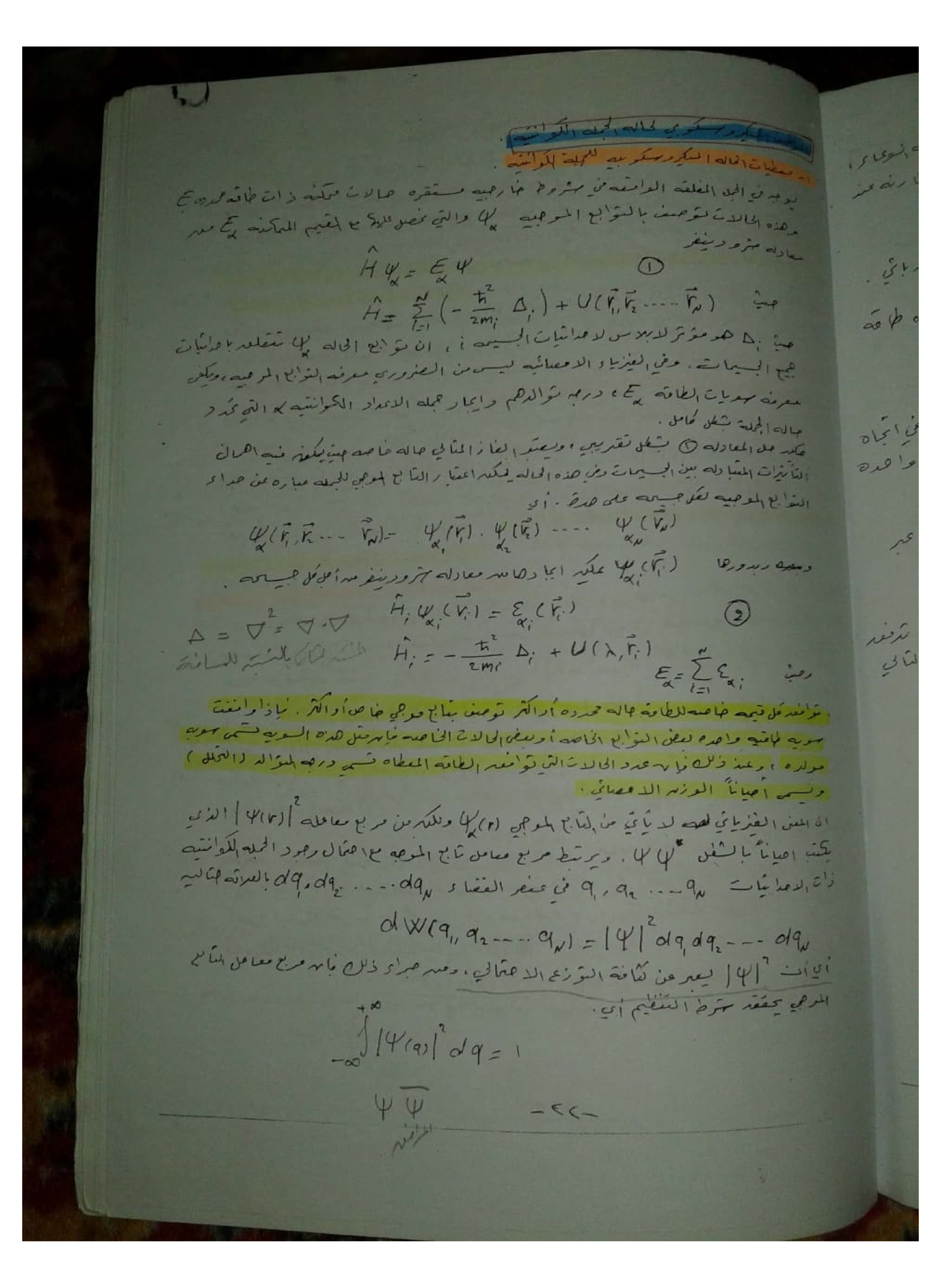
من الطرف الأيمن نجد أن $n(0)e^{\frac{qE_x}{KT}}$ هي مساوية لـ $n(x)$ إذن

$$\mu E = D.\frac{qE}{KT} \Rightarrow \mu = \frac{Dq}{KT}$$

أي أن

$$\frac{\mu}{D} = \frac{q}{KT}$$

وهي معادلة الانتشار.



## الوصف الميكروسكوبي لحالة الجملة الكوانتية

### ١- معطيات الحالة الميكروسكوبية للجملة الكوانتية.

يوجد في الجمل المغلقة الواقعة في شروط خارجية مستقرة حالات ممكنة ذات طاقة محددة $E$ وهذه الحالات توصف بالتوابع الموجية $\psi_\alpha$ والتي نحصل عليها مع القيم الممكنة $E_\alpha$ من معادلة شرودينغر

$$\hat{H}\psi_\alpha = E_\alpha \psi \quad (1)$$

حيث

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^{N}\left(-\frac{\hbar^2}{2m_i}\Delta_i\right) + U(\vec{r}_1, \vec{r}_2 \dots \vec{r}_N)$$

حيث: $\Delta$ هو مؤثر لابلاس لاحداثيات الجسيمة $i$، ان توابع الحالة $\psi_\alpha$ تتعلق باحداثيات جميع الجسيمات. وفي الفيزياء الاحصائية ليس من الضروري معرفة التوابع الموجية، ويكفي معرفة سويات الطاقة $E_\alpha$، درجة توالدهم وايجاد جملة الاعداد الكوانتية $\alpha$ التي تحدد حالة الجملة بشكل كامل.

تحل المعادلة (1) بشكل تقريبي، ويعتبر الغاز المثالي حالة خاصة حيث يمكن فيه اهمال التأثيرات المتبادلة بين الجسيمات وفي هذه الحالة يمكن اعتبار التابع الموجي للجملة عبارة عن جداء التوابع الموجية لكل جسيمة على حدة. أي

$$\psi_\alpha(\vec{r}_1, \vec{r}_2 \dots \vec{r}_N) = \psi_{\alpha_1}(\vec{r}_1) \cdot \psi_{\alpha_2}(\vec{r}_2) \dots \psi_{\alpha_N}(\vec{r}_N)$$

وبدورها $\psi_{\alpha_i}(\vec{r}_i)$ يمكن ايجادها من معادلة شرودينغر من أجل كل جسيمة.

$$\hat{H}_i \psi_{\alpha_i}(\vec{r}_i) = \varepsilon_{\alpha_i}(\vec{r}_i) \quad (2)$$

$$\Delta = \nabla^2 = \nabla \cdot \nabla$$

المشتقة الثانية بالنسبة للمسافة

$$\hat{H}_i = -\frac{\hbar^2}{2m_i}\Delta_i + U(\lambda, \vec{r}_i)$$

وحيث

$$E_\alpha = \sum_{i=1}^{N} \varepsilon_{\alpha_i}$$

توافق كل قيمة خاصة للطاقة حالة محددة أو اكثر توصف بتابع موجي خاص أو اكثر. فإذا وافقت سوية طاقية واحدة بعض التوابع الخاصة أو بعض الحالات الخاصة فإن مثل هذه السوية تسمى سوية مولدة، وعند ذلك فإن عدد الحالات التي توافق الطاقة المعطاة تسمى درجة التوالد (التحلل) وتسمى أحياناً الوزن الاحصائي.

ان المعنى الفيزيائي لا يأتي من التابع الموجي $\psi_\alpha(r)$ ولكن من مربع معامله $|\psi(r)|^2$ الذي يكتب احياناً بالشكل $\psi\psi^*$. ويرتبط مربع معامل تابع الموجة مع احتمال وجود الجملة الكوانتية ذات الاحداثيات $q_1, q_2 \dots q_N$ في عنصر الفضاء $dq_1 dq_2 \dots dq_N$ بالعلاقة التالية

$$dW(q_1, q_2 \dots q_N) = |\psi|^2 dq_1 dq_2 \dots dq_N$$

أي ان $|\psi|^2$ يعبر عن كثافة التوزع الاحتمالي، ومن جراء ذلك فإن مربع معامل التابع الموجي يحقق شرط التنظيم أي:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} |\psi(q)|^2 dq = 1$$

$$\psi \overline{\psi}$$

المرافق

اذا حققت التابع الموجي $\Psi(q_1, q_2 \ldots q_n)$ معادلة شرودنيغر فان التابع الموجي $\Psi(q_2, q_1 \ldots q_n)$ يحقق نفس معادلة شرودنيغر (حيث تم هنا تغير ترتيب الجسيمات) وهذه الخاصة للتابع الموجي تعكس حقيقة عدم تمايز الجسيمات في الميكانيك الكوانتي. اي انه عند اعادة تبادل الجسيمات الاحداثيات فل ل هذه فاننا لا نحصل على علاقة كوانتية جديدة الا انه عند الاعادة لتوضع الجسيمات فان التابع الموجي يمكن أن يغير اشارته، حيث يسمى التابع الذي يغير اشارته عند اعادة توضع جسيمين اثنين تابعاً غير متناظر، أما اذا لم يغير اشارته فانه يسمى تابعاً "متناظراً".

وتوجد في الطبيعة جسيمات توصف بالتوابع الموجية المتناظرة أو بالتوابع الموجية غير المتناظرة. وان التابع الموجي المتناظر يتعلق بسبين الجسيمات التي تشكل الجملة الكوانتية. فاذا كان للجسيمات سبين صحيح فانها توصف بالتابع الموجي المتناظر مثل الديتونات (البوزونات) $\Psi(1,2)=\Psi(2,1)$

أما اذا كان للجسيمات سبين كسري فانها توصف بالتابع الموجي غير المتناظر مثل الالكترونات (الفرميونات) أي $\Psi(1,2)=-\Psi(2,1)$.

ويحدد شكل التابع الموجي (التناظر في التابع الموجي) عدد حالات الجملة المختلفة وهو يقودنا الى احصائين كوانتيين هما احصاء فيرمي - ديراك واحصاء بوزه - اينشتاين.

تخضع الجسيمات ذات السبينات الكسرية الى مبدأ الاستبعاد لباولي الذي يفترض استحالة وجود جسيمين اثنين في حالة كوانتية واحدة.

## ٤- حساب عدد الحالات الممكنة للغاز المثالي:

لنحدد عدد الحالات الممكنة للغاز المثالي. يمكن اعتبار الجزيئات هنا بمثابة جمل جزئية تكون الجملة الكلية وباستخدام العلاقة الاساسية لطاقة الجسم الانسحابية من الميكانيك الكوانتي مبدأ مل وصفنا حالة كل جسيم نكتب

$$\varepsilon = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2ma^2}(n_1^2+n_2^2+n_3^2) \quad (3)$$

لنحسب أولاً عدد الحالات الممكنة لجزيئة واحدة في مجال الطاقة $0 \leq \varepsilon \leq \varepsilon_0$. من أجل ذلك نستخدم فضاء الحالات الكوانتية التي تتوضع فيه الاعداد الكوانتية على المحاور الاحداثية $n_1, n_2, n_3$ ويكون لدينا $1 \leq n_i \leq n_0$ و $(i=1,2,3)$.

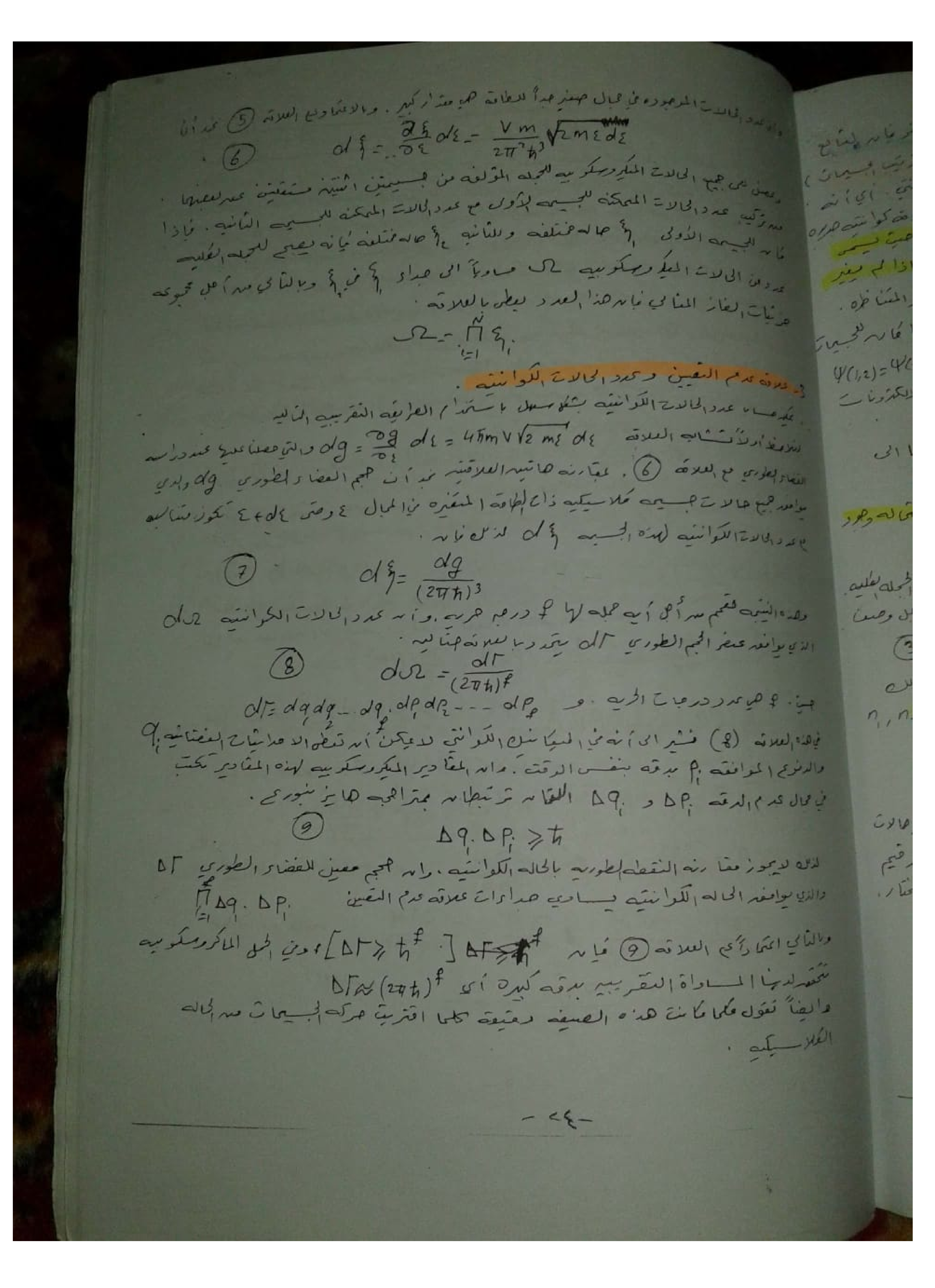
وبالتالي من العلاقة (3) نجد

$$n_0 = \left(\frac{2ma^2 \varepsilon_0}{\pi^2 \hbar^2}\right)^{1/2} \quad (4)$$

توافق كل نقطة ذات القيم الصحيحة $(n_1, n_2, n_3)$ حالة واحدة. وان النقاط التي توضح حالات الجزيئات تقع في الربع الأول من كرة نصف قطرها $n_0$، حيث يكون عدد هذه النقاط عند قيم كبيرة لـ $n_0$ قريباً من حجم هذا الجزء من الكرة، وان كل نقطة تمثل واحدة الحجم للفضاء المختار ومن هنا فان عدد الحالات يعطى بالعلاقة.

$$\xi = \frac{1}{8}\,\frac{4}{3}\pi n_0^3 = \frac{V(2m\varepsilon_0)^{3/2}}{6\pi^2\hbar^3} \quad (5)$$

حيث $V = a^3 = n_0^3$ تقريباً



وان عدد الحالات الموجودة في مجال صغير جداً للطاقة هو مقدار كبير. وبالاعتماد على العلاقة (5) نجد أن

$$d\xi = \frac{\partial \xi}{\partial \varepsilon} d\varepsilon = \frac{V m}{2\pi^2 \hbar^3}\sqrt{2m\varepsilon}\, d\varepsilon \qquad (6)$$

ونحصل على جميع الحالات الميكروسكوبية للجملة المؤلفة من جسيمين اثنين مستقلين عن بعضهما بتركيب عدد الحالات الممكنة للجسيم الأول مع عدد الحالات الممكنة للجسيم الثاني. فإذا كان للجسيم الأولى $\xi_1$ حالة مختلفة وللثاني $\xi_2$ حالة مختلفة فإنه يصبح للجملة الكلية عدد من الحالات الميكروسكوبية $\Omega$ مساوياً الى جداء $\xi_1$ في $\xi_2$ وبالتالي من أجل مجموعة جزيئات الغاز المثالي فإن هذا العدد يعطى بالعلاقة:

$$\Omega = \prod_{i=1}^{N} \xi_i$$

**علاقة عدم التعيين وعدد الحالات الكوانتية.**

يمكن حساب عدد الحالات الكوانتية بشكل سهل باستخدام الطريقة التقريبية التالية

لنأخذ أولاً تشابه العلاقة $dg = \frac{\partial g}{\partial \varepsilon} d\varepsilon = 4\pi m V \sqrt{2m\varepsilon}\, d\varepsilon$ والتي حصلنا عليها عند دراسة الفضاء الطوري مع العلاقة (6). بمقارنة هاتين العلاقتين نجد أن حجم الفضاء الطوري $dg$ والذي يوافق جميع حالات جسيم كلاسيكية ذات الطاقة المتغيرة في المجال $\varepsilon$ وحتى $\varepsilon + d\varepsilon$ تكون متناسبة مع عدد الحالات الكوانتية لهذه الجسيم $d\xi$ لذلك فإن.

$$d\xi = \frac{dg}{(2\pi\hbar)^3} \qquad (7)$$

وهذه النتيجة تعمم من أجل أية جملة لها $f$ درجة حرية. وان عدد الحالات الكوانتية $d\Omega$ الذي يوافق عنصر الحجم الطوري $d\Gamma$ يتحدد بالعلاقة التالية:

$$d\Omega = \frac{d\Gamma}{(2\pi\hbar)^f} \qquad (8)$$

حيث: $f$ هي عدد درجات الحرية. و $d\Gamma = dq_1 dq_2 \ldots dq_f\, dp_1 dp_2 \ldots dp_f$

في هذه العلاقة (8) نشير الى أنه في الميكانيك الكوانتي لا يمكن أن تعطى الاحداثيات المعممة $q_i$ والدفوع الموافقة $p_i$ بدقة بنفس الوقت. وان المقادير الميكروسكوبية لهذه المقادير تكتب في مجال عدم الدقة $\Delta p_i$ و $\Delta q_i$ اللذان ترتبطان بمتراجحة هايزنبورغ.

$$\Delta q_i \cdot \Delta p_i \geq \hbar \qquad (9)$$

لذلك لا يجوز مقارنة النقطة الطورية بالحالة الكوانتية، وان الحجم معين للفضاء الطوري $\Delta\Gamma$ والذي يوافق الحالة الكوانتية يساوي جداءات علاقة عدم التعيين $\prod_{i=1}^{f} \Delta q_i \cdot \Delta p_i$

وبالتالي اعتماداً على العلاقة (9) فإن $[\Delta\Gamma \geq \hbar^f]$، وفي الحل الماكروسكوبية تتحقق لدينا المساواة التقريبية بدقة كبيرة أي $\Delta\Gamma \approx (2\pi\hbar)^f$

وأيضاً نقول فكلما كانت هذه الصيغة دقيقة كلما اقتربت حركة الجسيمات من الحالة الكلاسيكية.

## فرضية ليوفيل وعلاقة تابع التوزع بالطاقة

لنفرض أننا نراقب خلال فترة زمنية طويلة جملة معينة تمثل جزءاً صغيراً من جملة كبيرة مغلقة ولنقسم الفترة الزمنية الى فترات زمنية صغيرة $\Delta t$ . تمثل هذه المجموعة من الفضاء الطوري بنقاط توافق حالات الجملة في اللحظات $\Delta t$ حيث تتوضع مجموعة النقاط في الفضاء الطوري بكثافة متناسبة في كل نقطة مع قيمة تابع التوزع $\rho(q,p)$ .

في حالة التوازن فإن تابع التوزع الاحصائي $\rho(q,p)$ لا يتعلق بالزمن. وهذا يعني أن كثافة النقاط الطورية في أي مكان من الفضاء الطوري تبقى ثابتة وغير متعلقة بالزمن.

يمكن دراسة صيغة حركة جميع النقاط الطورية كحركة جزيء الغاز في الفضاء ذي البعد 2f حيث تستخدم من أجله معادلة الاستمرار المعروفة والتي تمثل انحفاظ عدد الجسيمات الكلي (هنا تعني النقاط الطورية). تكتب معادلة الاستمرار على النحو التالي .

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \operatorname{div}(\rho \vec{v}) = 0 \qquad (1)$$

$$\operatorname{div}(v) = \frac{\partial v_x}{\partial x} + \frac{\partial v_y}{\partial y} + \frac{\partial v_z}{\partial z}$$

حيث $\vec{v}$ هي سرعة جريان الغاز أو السائل . و

وتتم تعمية المؤثر على الفضاء متعدد الأبعاد على النحو التالي $\sum_i \frac{\partial a_i}{\partial x_i}$

وفي حالتنا هذه $i = 1, 2, \ldots 2f$ ، وتتطابق الاحداثيات $x_i$ مع الاحداثيات المعممة $q_i$ والدفع المعمم $p_i$ للجملة .

تعتبر المشتقات $\dot{q}_i$ و $\dot{p}_i$ عبارة عن مركبات شعاع السرعة للنقاط الطورية وبالتالي تأخذ معادلة الاستمرار لغاز النقاط الطورية الشكل التالي :

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \sum_{i=1}^{f} \left\{ \frac{\partial}{\partial q_i}(\rho \dot{q}_i) + \frac{\partial}{\partial p_i}(\rho \dot{p}_i) \right\} = 0 \qquad (2)$$

وعلماً أن $\frac{\partial \rho}{\partial t} = 0$ (في حالة التوازن) فإن

$$\sum_{i=1}^{f} \left\{ \frac{\partial}{\partial q_i}(\rho \dot{q}_i) + \frac{\partial}{\partial p_i}(\rho \dot{p}_i) \right\} = 0 \qquad (3)$$

وبإنجاز التفاضلات وجمع المركبات نحصل على

$$\sum_{i=1}^{f} \left( \dot{q}_i \frac{\partial \rho}{\partial q_i} + \dot{p}_i \frac{\partial \rho}{\partial p_i} \right) + \rho \sum_{i=1}^{f} \left( \frac{\partial \dot{q}_i}{\partial q_i} + \frac{\partial \dot{p}_i}{\partial p_i} \right) = 0 \qquad (4)$$

ولدينا من معادلات هاملتون .

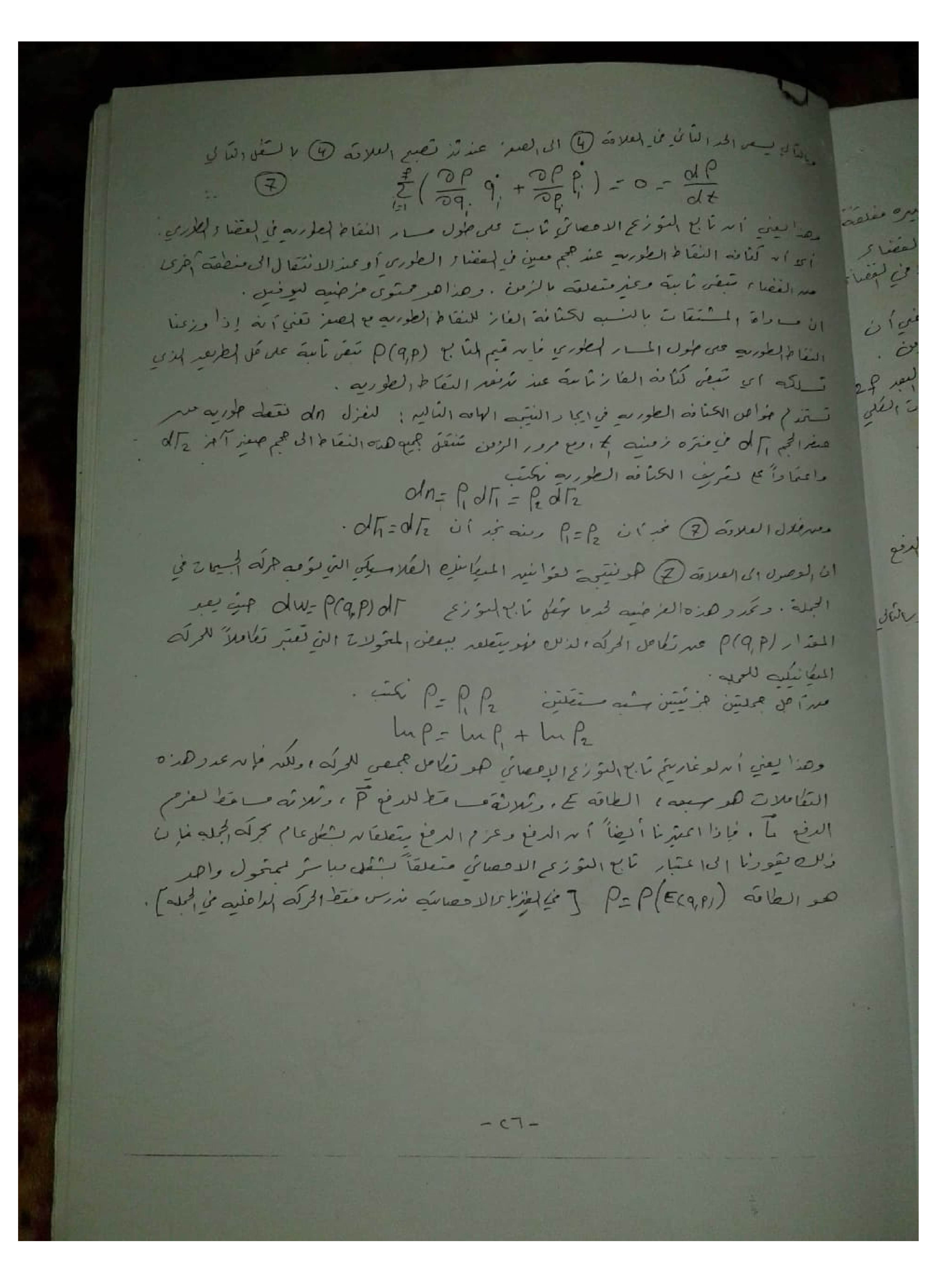
$$\dot{q}_i = \frac{\partial H}{\partial p_i} \quad , \quad \dot{p}_i = \frac{-\partial H}{\partial q_i} \qquad (5)$$

وبالتالي فإن

$$\frac{\partial \dot{q}_i}{\partial q_i} = \frac{\partial^2 H}{\partial q_i \partial p_i} \quad , \quad \frac{\partial \dot{p}_i}{\partial p_i} = \frac{-\partial^2 H}{\partial q_i \partial p_i}$$

أي أن

$$\frac{\partial \dot{q}_i}{\partial q_i} = -\frac{\partial \dot{p}_i}{\partial p_i} \qquad (6)$$



وبالتالي يسعى الحد الثاني في العلاقة (4) الى الصفر عندئذ تصبح العلاقة (4) بالشكل التالي

$$\sum_{i=1}^{f}\left(\frac{\partial\rho}{\partial q_i}\dot{q}_i + \frac{\partial\rho}{\partial p_i}\dot{p}_i\right) = 0 = \frac{d\rho}{dt} \qquad (7)$$

وهذا يعني أن تابع التوزع الاحصائي ثابت على طول مسار النقاط الطورية في الفضاء الطوري. أي أن كثافة النقاط الطورية عند حجم معين في الفضاء الطوري أو عند الانتقال الى منطقة أخرى من الفضاء تبقى ثابتة وغير متعلقة بالزمن. وهذا هو محتوى مبرهنة ليوفيل.

ان مساواة المشتقات بالنسبة لكثافة الغاز للنقاط الطورية مع الصفر تعني أنه إذا وزعنا النقاط الطورية على طول المسار الطوري فان قيم التابع $\rho(q,p)$ تبقى ثابتة على كل الطريق الذي تسلكه اي تبقى كثافة الغاز ثابتة عند تدفق النقاط الطورية.

نستخدم خواص الكثافة الطورية في ايجاد النتيجة الهامة التالية: لنعزل $dn$ نقطة طورية ضمن عنصر الحجم $d\Gamma_1$ في فترة زمنية $t$، ومع مرور الزمن تنتقل جميع هذه النقاط الى حجم صغير آخر $d\Gamma_2$ واعتماداً على تعريف الكثافة الطورية نكتب

$$dn = \rho_1 d\Gamma_1 = \rho_2 d\Gamma_2$$

ومن خلال العلاقة (7) نجد أن $\rho_1 = \rho_2$ ومنه نجد أن $d\Gamma_1 = d\Gamma_2$.

ان الوصول الى العلاقة (7) هو نتيجة لقوانين الميكانيك الكلاسيكي التي توصف حركة الجسيمات في الجملة. وتحدد هذه الفرضية لحد ما شكل تابع التوزع $dW = \rho(q,p)\,d\Gamma$ حيث يعد المقدار $\rho(q,p)$ عدد تكامل الحركة الذي فهو يتعلق ببعض المتحولات التي تعتبر تكاملاً للحركة الميكانيكية للجملة.

من أجل جملتين جزئيتين شبه مستقلتين $\rho = \rho_1 \rho_2$ نكتب.

$$\ln\rho = \ln\rho_1 + \ln\rho_2$$

وهذا يعني أن لوغاريتم تابع التوزع الإحصائي هو تكامل جمعي للحركة، ولكن فإن عدد هذه التكاملات هو سبعة، الطاقة $E$، وثلاثة مساقط للدفع $\vec{P}$، وثلاثة مساقط لعزم الدفع $\vec{M}$. فإذا اعتبرنا أيضاً أن الدفع وعزم الدفع يتعلقان بشكل عام بحركة الجملة فإن ذلك يقودنا الى اعتبار تابع التوزع الاحصائي متعلقاً بشكل مباشر بمتحول واحد هو الطاقة $\rho = \rho(E(q,p))$ [ في الفيزياء الاحصائية ندرس فقط الحركة الداخلية في الجملة].

## - توزيع جيبس.

الحالات المجهرية وانسامبل جيبس

من المعروف أن حالة الجملة الترموديناميكية تتعين بمعرفة خواص هذه الجملة (ضغط، حجم، درجة حرارة) وهو ما يدعى بالحالة الماكروسكوبية (الجهرية) للجملة. في حين أن الحالة الميكروسكوبية (المجهرية) تتميز بالقيم الآنية لعدد من المتحولات والتي تتغير مع الزمن وذلك من أجل جميع جزيئات الجملة التي عددها $N$.

ومن المعلوم أن حالة الجملة في وضع التوازن لا تتغير مع الزمن في حين أن المتحولات الميكروسكوبية تتغير بشكل مستمر بحيث يبقى هذا التغير الحالة الجهرية ثابتة. لذلك فإن وجهة النظر الكلاسيكية تنص على أن لكل حالة ماكروسكوبية يوافقها عدد كبير من الحالات الميكروسكوبية.

إن دراسة السلوك الإحصائي للجمل الترموديناميكية يمكن أن يتم كما افترض جيبس بطريقة الانسامبل. حيث أن الانسامبل هو عدد ضخم جداً من الحالات الميكروسكوبية والتي تكون في تناسب تام مع حالة ماكروسكوبية أو حالة ترموديناميكية. أي أن الانسامبل هو تجمع كبير جداً من الجمل الترموديناميكية المتشابهة (جمل جزئية) أو يمكن تسميتها (نسخ) والتي يكون لها المميزات نفسها من وجهة نظر الترموديناميك ولكن توجد بحالات ميكروسكوبية مختلفة. وتبعاً للمهمة أو المسألة المطروحة فإن استخدام انسامبلات متنوعة متوافقة مع الشروط المختلفة المفروضة على الجملة الترموديناميكية. ونبين فيما يلي أهم الانسامبلات المستخدمة.

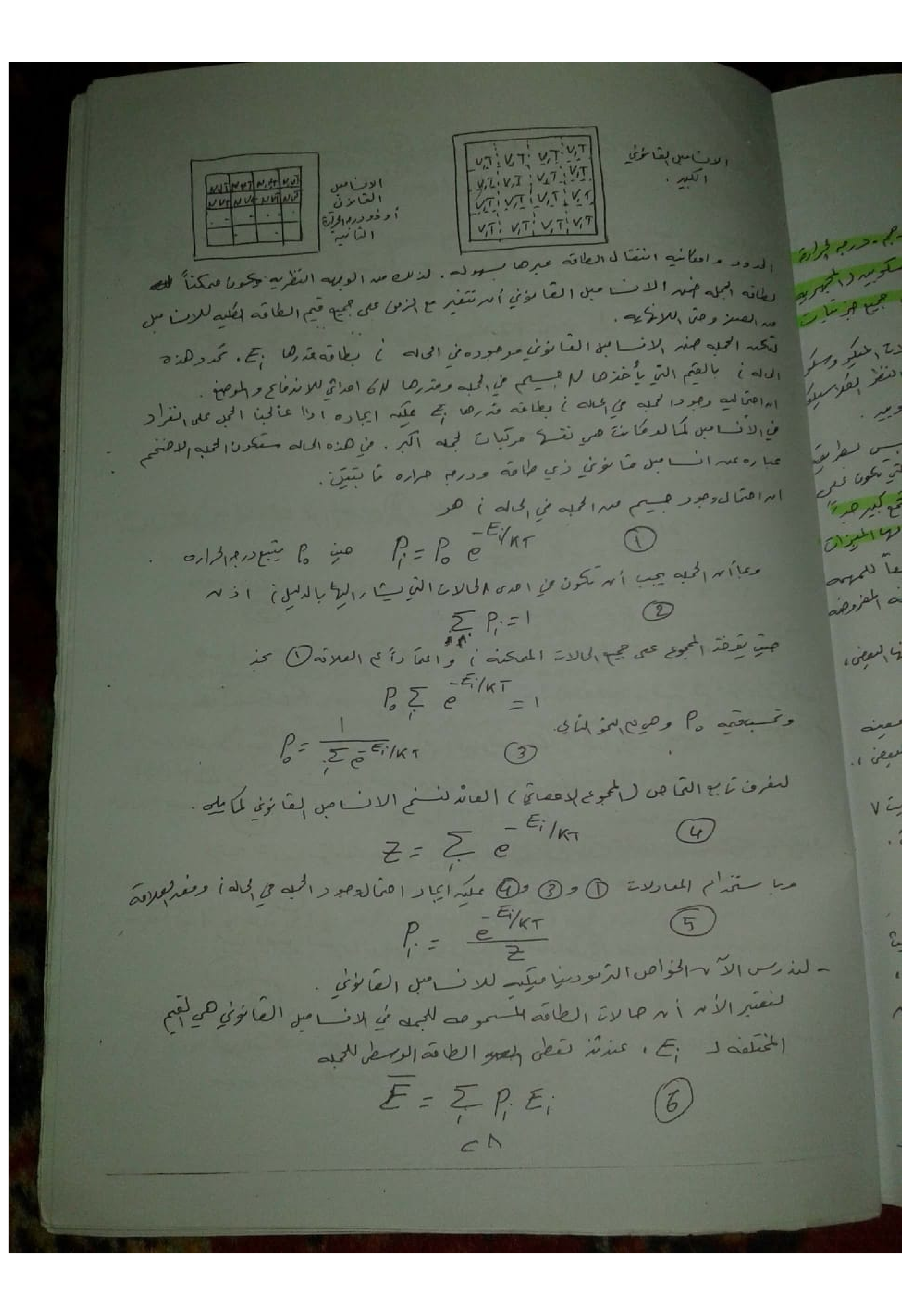
**١- الانسامبل القانوني المجهري:** يوافق جملاً معزولة لا تتبادل الطاقة والمادة مع بعضها البعض، أي أن $N$ و $V$ و $U$ تكون ثوابت وهو ما تمت دراسته بحثه سابقاً.

**٢- الانسامبل القانوني:** ويوافق جملاً متساوية درجة الحرارة ومغلقة تتميز بقيم معينة لـ $V$، $N$، $T$. إن هذا الجمل تكون متوازنة حرارياً وتستطيع تبادل الطاقة مع بعضها البعض، وهو مناسب جداً لدراسة الترموديناميك الإحصائي.

**٣- الانسامبل القانوني الكبير:** وهو عبارة عن جمل متساوية الحرارة، مفتوحة وتتميز بحجم ثابت $V$ وبدرجة حرارة ثابتة $T$. يمكن لهذه الجمل أن تتبادل الطاقة مع بعضها البعض وأيضاً الجسيمات، لندرس فيما يلي الانسامبل ذو درجة الحرارة الثابتة ثم ننتقل لدراسة الانسامبل القانوني الكبير.

**- الانسامبل ذو درجة الحرارة الثابتة**

في هذا الانسامبل تكون كل نسخة من نسخه (جملة جملة) تكون متوازنة حرارياً. وذات درجة حرارة ثابتة بحيث يتم تبادل الطاقة فيما بين هذه الجمل في الانسامبل. واعتماداً على الشرط الذي يقول أن عدد مركبات كل جملة هو نفسه، ترموديناميكي يمكن اعتبار كامل الانسامبل جملة متساوية درجة الحرارة. وعندما تصبح جميع الجمل في حالة توازن ~~[illegible]~~ يوضح الشكل التالي أن حدود الجمل تثبت عدد مركبات كل جملة وكذلك حجمها $V$ الذي يعتبر هو نفسه لجميع الجمل، وعلى كل حال فإن طاقة الجملة لن تبقى ثابتة نظراً للتوزيع




الحدود و امكانية انتقال الطاقة عبرها بسهولة . لذلك من الوجهة النظرية يكون ممكناً لـ طاقة الجملة ضمن الاناء القانوني أن تتغير مع الزمن على جميع قيم الطاقة الكلية للاناء من الصفر وحتى اللانهاية .

لتكن الجملة ضمن الاناء القانوني موجودة في الحالة $i$ بطاقة مقدارها $E_i$ . تحدد هذه الحالة $i$ بالقيم التي يأخذها $N$ جسيم في الجملة ومقدارها $6N$ احداثي للاندفاع والموضع .

ان احتمالية وجود الجملة في الحالة $i$ بطاقة قدرها $E_i$ يمكن ايجاده اذا عاملنا الجملة على انفراد في الاناء كالمكافئة من نفس مركبات الجملة الكبر . في هذه الحالة ستكون الجملة الاضخم عبارة عن اناء قانوني ذي طاقة ودرجة حرارة ثابتتين .

ان احتمال وجود جسيم من الجملة في الحالة $i$ هو

$$P_i = P_0 \, e^{-E_i/KT} \qquad (1)$$

حيث $P_0$ يتبع درجة الحرارة .

وبما أن الجملة يجب أن تكون في احدى الحالات الثي [illegible] بالدليل $i$ اذن

$$\sum_i P_i = 1 \qquad (2)$$

حيث يؤخذ المجموع على جميع الحالات الممكنة $i$ ، وبالمقارنة مع العلاقة (1) نجد

$$P_0 \sum_i e^{-E_i/KT} = 1$$

ونستنتج $P_0$ وهي على النحو التالي .

$$P_0 = \frac{1}{\sum_i e^{-E_i/KT}} \qquad (3)$$

لنعرف تابع التقاسم (المجموع الاحصائي) العائد لنظام الاناء القانوني كما يلي .

$$Z = \sum_i e^{-E_i/KT} \qquad (4)$$

وباستخدام المعادلات (1) و (3) و (4) يمكن ايجاد احتمال وجود الجملة في الحالة $i$ وفق العلاقة

$$P_i = \frac{e^{-E_i/KT}}{Z} \qquad (5)$$

- لندرس الآن الخواص الترموديناميكية للاناء القانوني .

لنعتبر الآن أن حالات الطاقة المسموحة للجملة في الاناء القانوني هي القيم المختلفة لـ $E_i$ ، عندئذ تعطى الطاقة الوسطى للجملة

$$\bar{E} = \sum_i P_i E_i \qquad (6)$$

باستخدام قيمة $P_i$ من العلاقة ⑤ تصبح العلاقة 6 عند درجة حرارة T على النحو التالي .

$$\bar{E} = \frac{1}{Z} \sum_i \left( e^{-E_i/KT} \cdot E_i \right) \qquad (7)$$

وباعتبار أن $\frac{E_i}{KT^2} \sum e^{\frac{-E_i}{KT}}$

$$\frac{\partial Z}{\partial T} = \sum_i \left( e^{-E_i/KT} \cdot E_i \right) \quad \frac{\partial}{\partial\left(\frac{E_i}{KT}\right)} \left( \sum_i e^{-E_i/KT} \right) = KT^2 \frac{\partial Z}{\partial T}$$

نأخذ مشتقة Z

فإن

$$\bar{E} = \frac{1}{Z} KT^2 \frac{\partial Z}{\partial T} \Rightarrow \bar{E} = KT^2 \frac{\partial \ln Z}{\partial T} \qquad (8)$$

وعليه كتابة العلاقة بين الطاقة الحرة F والطاقة E للنظام حسب قوانين الثرموديناميك على النحو التالي:

$$E = -T^2 \left[ \frac{\partial\left(\frac{F}{T}\right)}{\partial T} \right]_V$$

فإذا استبدلنا ذلك في المعادلة ⑧ نحصل على

$$\frac{\partial (F/T)}{\partial T} = -K \frac{\partial \ln Z}{\partial T}$$

وتصبح الطاقة الحرة مساوية

$$F = -KT \ln Z + c \qquad (9)$$

حيث أن c ثابت مستقل عن درجة الحرارة. وإذا أخذنا من العلاقتين $F = E - TS$ و $S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V$ أن تعطيان قيمة غير مبهمة (واضحة) للانتروبية (S) عند استخدام المعادلتين ⑧ و ⑨ فمن الضروري أن يكون ثابت التكامل c مساوية للصفر. عندئذ تصبح الطاقة الحرة للنظام هي

$$F = -KT \ln Z \qquad (10)$$

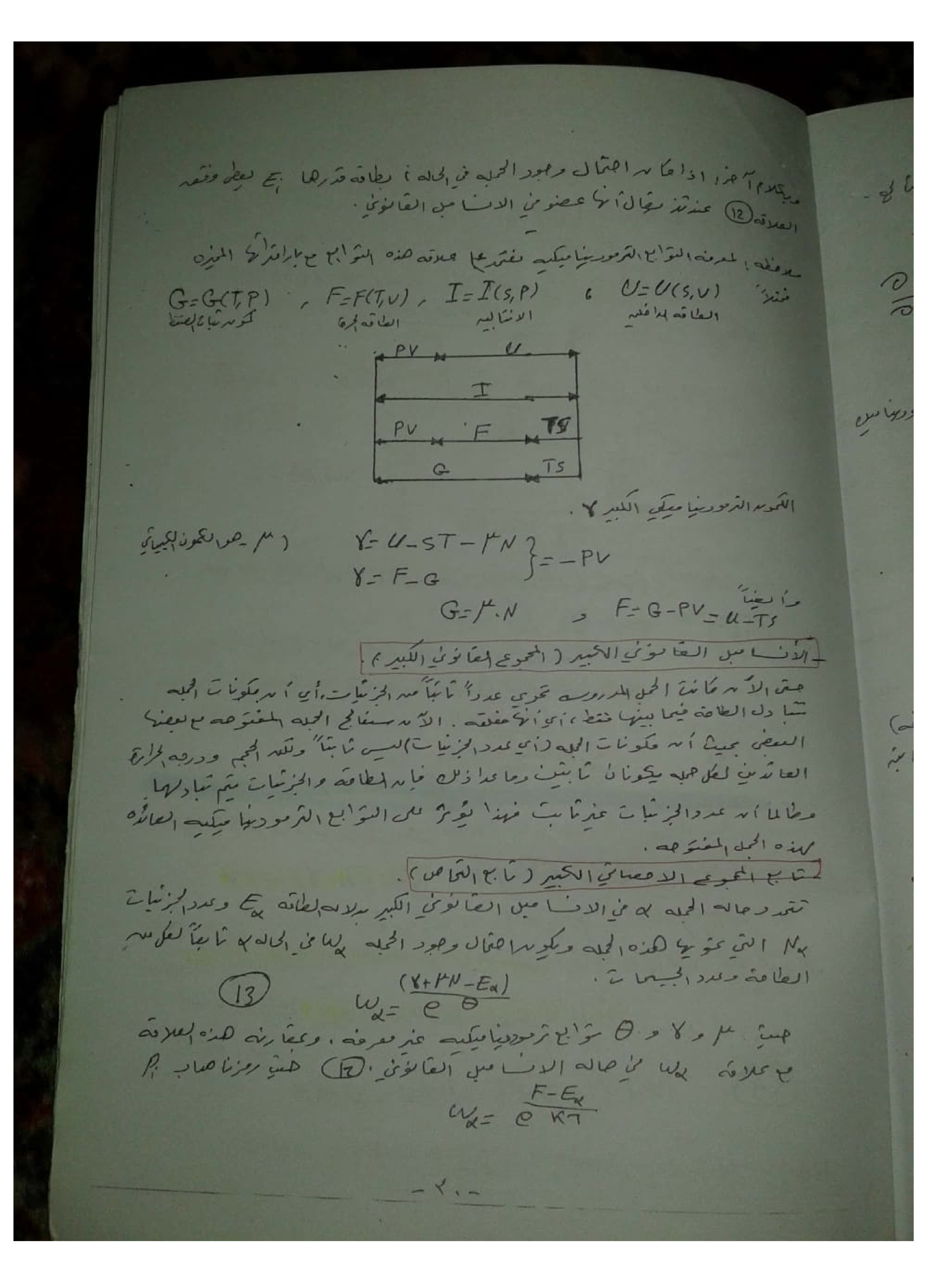
وهذه النتيجة متوافقة مع ما تم ذكره سابقاً حيث يمكننا كتابة المعادلة ⑩ على النحو التالي

$$Z = e^{-F/KT} \qquad (11)$$

بحيث يصبح تعبير الاحتمال الوارد في المعادلة ⑤ مساوياً .

$$P_i = e^{\frac{F - E_i}{KT}} \qquad (12)$$

تؤخذ هذه العلاقة في بعض الأحيان كتعريف للأنسمبل القانوني وهي ليست سوى توزيع جيبس



وبكلام آخر، اذا كان احتمال وجود الجملة في الحالة i بطاقة قدرها $E_i$ يعطى وفق العلاقة (12) عندئذ يقال أنه عضو في الانسامبل القانوني.

ملاحظة: لمعرفة التوابع الثرموديناميكية نفترض علاقة هذه التوابع مع بارامتراتها المميزة فمثلاً:

$U=U(S,V)$ ، $I=I(S,P)$ ، $F=F(T,V)$ ، $G=G(T,P)$

الطاقة الداخلية ، الانتالبية ، الطاقة الحرة ، الكمون ثابت الضغط



الكمون الثرموديناميكي الكبير $\gamma$ .

$$\left.\begin{aligned}\gamma &= U - ST - \mu N \\ \gamma &= F - G\end{aligned}\right\} = -PV$$

( $\mu$ هو الكمون الكيميائي )

وأيضاً $F = G - PV = U - TS$ و $G = \mu N$

## الانسامبل القانوني الكبير ( المجموع القانوني الكبير )

حتى الآن كانت الجمل المدروسة تحوي عدداً ثابتاً من الجزيئات، أي أن مكونات الجملة تتبادل الطاقة فيما بينها فقط، أي أنها مغلقة. الآن سنعالج الجمل المفتوحة مع بعضها البعض بحيث أن مكونات الجملة (أي عدد الجزيئات) ليس ثابتاً ولكن الحجم ودرجة الحرارة العائدين لكل جملة يكونان ثابتين وما عدا ذلك فإن الطاقة والجزيئات يتم تبادلها وطالما أن عدد الجزيئات غير ثابت فهذا يؤثر على التوابع الثرموديناميكية العائدة لهذه الجمل المفتوحة.

## تابع المجموع الاحصائي الكبير ( تابع التحاص ).

تتحدد حالة الجملة $\alpha$ في الانسامبل القانوني الكبير بدلالة الطاقة $E_\alpha$ وعدد الجزيئات $N_\alpha$ التي تحويها هذه الجملة ويكون احتمال وجود الجملة $W_\alpha$ في الحالة $\alpha$ ثابتاً لكل من الطاقة وعدد الجسيمات.

$$W_\alpha = e^{\frac{\gamma + \mu N - E_\alpha}{\theta}} \quad (13)$$

حيث $\mu$ و $\gamma$ و $\theta$ توابع ثرموديناميكية غير معرفة. وبمقارنة هذه العلاقة مع علاقة $W_\alpha$ في حالة الانسامبل القانوني (12) حيث رمزنا سابقاً

$$W_\alpha = e^{\frac{F - E_\alpha}{KT}}$$

حيث أن $F = \gamma + \mu N$ و $\theta = KT$

وباعتبار أن $(F = \mu N - PV)$ و $(\gamma = F - G = -PV)$ فإنه يمكننا أن نقرن $\gamma$ والذي يعرف بالكمون الثرموديناميكي الكبير بـ $(-PV)$.

فيصبح احتمال وجود الجملة $\alpha$ ذات الطاقة $E_\alpha$ على النحو التالي.

$$\omega_\alpha = e^{\frac{[-PV + (\mu N \mp E_\alpha)_\alpha]}{KT}} \qquad (14)$$

وباستخدام شرط التنظيم $\sum_\alpha \omega_\alpha = 1$ للمعادلة (14) نحصل على.

$$e^{\frac{-PV}{KT}} \sum_\alpha e^{\frac{(\mu N - E)_\alpha}{KT}} = 1$$

عندئذ يكون لدينا:

$$e^{\frac{-PV}{KT}} = \frac{1}{\sum_\alpha e^{\frac{(\mu N - E)_\alpha}{KT}}} = \frac{1}{\Phi} \qquad (15)$$

حيث $\Phi$ تابع المجموع الكبير (تابع التجزئة الكبير) ويعطى بالعلاقة.

$$\Phi = \sum_\alpha e^{\frac{(\mu N - E)_\alpha}{KT}} \qquad (16)$$

ويمكن أن يرمز له بالرمز $Z$ بدلاً من $\Phi$.

وبالتالي يمكن كتابة المعادلة (14) على النحو التالي.

$$\omega_\alpha = \frac{e^{\frac{(\mu N - E)_\alpha}{KT}}}{\Phi} \qquad (17)$$

- استخدام المجموع الاحصائي الكبير لاشتقاق التوابع الثرموديناميكية دورة.

لدينا الكمون الثرموديناميكي الكبير

$$\gamma = U - ST - \mu \bar{N} \qquad (U = E),\ \gamma = -PV$$

اذن

$$PV = TS + \mu \bar{N} - E \qquad (18)$$

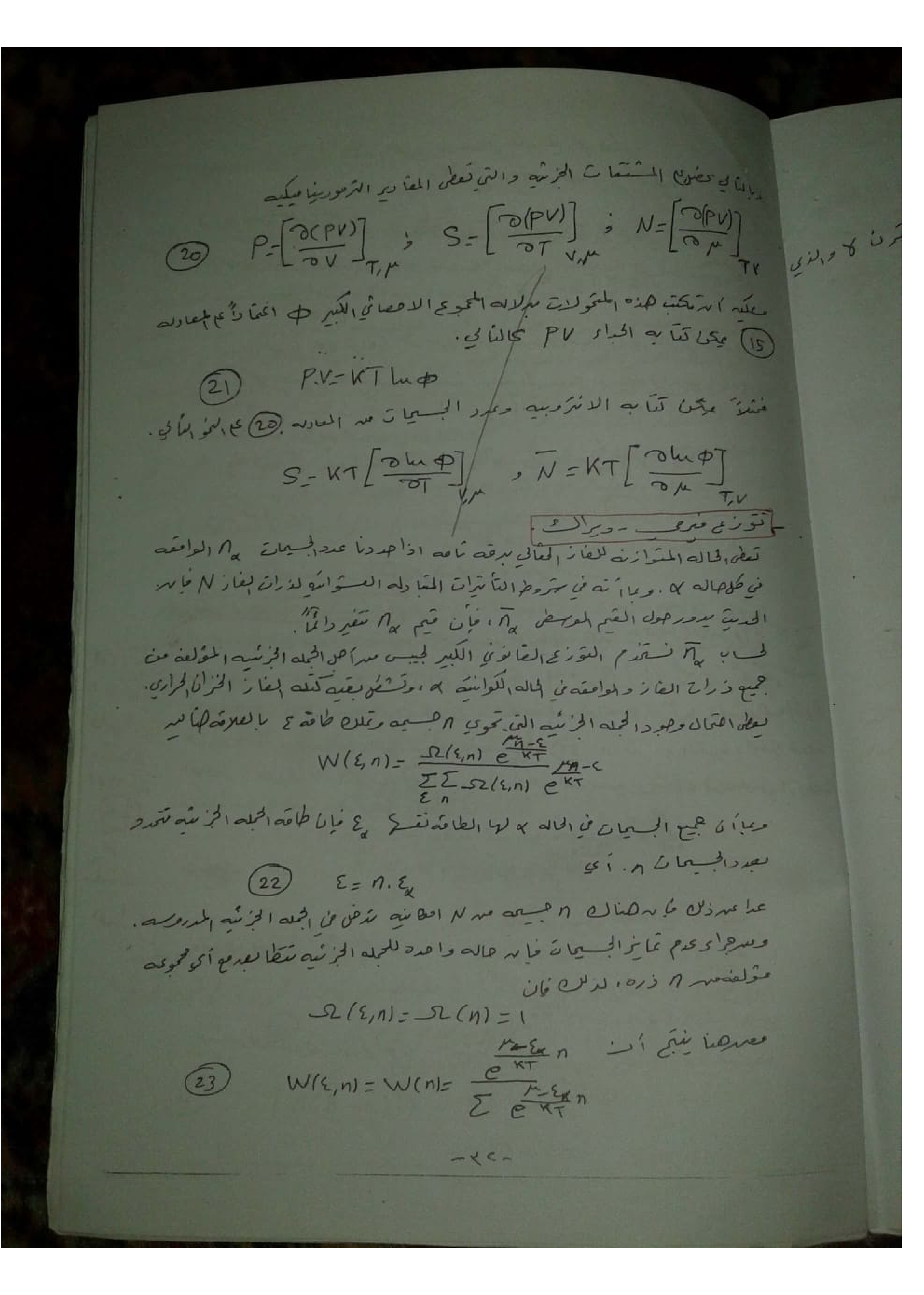
حيث $\bar{N}$ متوسط عدد الجسيمات الجزيئية في النظام. وباجراء التفاضل لـ $PV$ نحصل على

للديناميك الثرموديناميكي $dU = TdS - PdV + \mu d\bar{N}$.

لذلك فإن

$$d(PV) = SdT + PdV + Nd\mu \qquad (19)$$

~~$d(N) = d(TS) + d(\mu N) - dE = SdT + \mu dN$~~



وبالتالي تعطى المشتقات الجزئيه والتي تعطى المقادير الثرموديناميكيه

(20) $P=\left[\frac{\partial(PV)}{\partial V}\right]_{T,\mu}$ ; $S=\left[\frac{\partial(PV)}{\partial T}\right]_{V,\mu}$ ; $N=\left[\frac{\partial(PV)}{\partial \mu}\right]_{T,V}$

ويمكن ان نكتب هذه المتحولات بدلالة المجموع الاحصائي الكبير $\Phi$ اعتماداً على المعادله (15) يمكن كتابة الجداء $PV$ كالتالي.

(21) $PV = kT\ln\Phi$

فمثلاً يمكن كتابة الانتروبيه وعدد الجسيمات من المعادله (20) على النحو التالي.

$$S = kT\left[\frac{\partial \ln\Phi}{\partial T}\right]_{V,\mu} \quad , \quad \bar{N} = kT\left[\frac{\partial \ln\Phi}{\partial \mu}\right]_{T,V}$$

## توزيع فيرمي - ديراك

تعطى الحالة المتوازنة للغاز المثالي بدقة تامة اذا حددنا عدد الجسيمات $n_\alpha$ الواقعة في كل حالة $\alpha$. وبما أنه في شروط التأثيرات المتبادلة الضعيفة لذرات الغاز $N$ فإن هذه العددية يدور حول القيم المتوسطة $\bar{n}_\alpha$، فإن قيم $n_\alpha$ تتغير دائماً.

لحساب $\bar{n}_\alpha$ نستخدم التوزيع القانوني الكبير لجيبس من أجل الجملة الجزئية المؤلفة من جميع ذرات الغاز والواقعة في الحالة الكوانتية $\alpha$، وتشكل بقية كتلة الغاز الخزان الحراري.

يعطى احتمال وجود الجملة الجزئية التي تحوي $n$ جسيم وتملك طاقة $\varepsilon$ بالعلاقة التالية

$$W(\varepsilon,n)=\frac{\Omega(\varepsilon,n)\, e^{\frac{\mu n-\varepsilon}{kT}}}{\sum_{\varepsilon}\sum_{n}\Omega(\varepsilon,n)\, e^{\frac{\mu n-\varepsilon}{kT}}}$$

وبما أن جميع الجسيمات في الحالة $\alpha$ لها الطاقة نفسها $\varepsilon_\alpha$ فإن طاقة الجملة الجزئية تتحدد بعدد الجسيمات $n$. أي

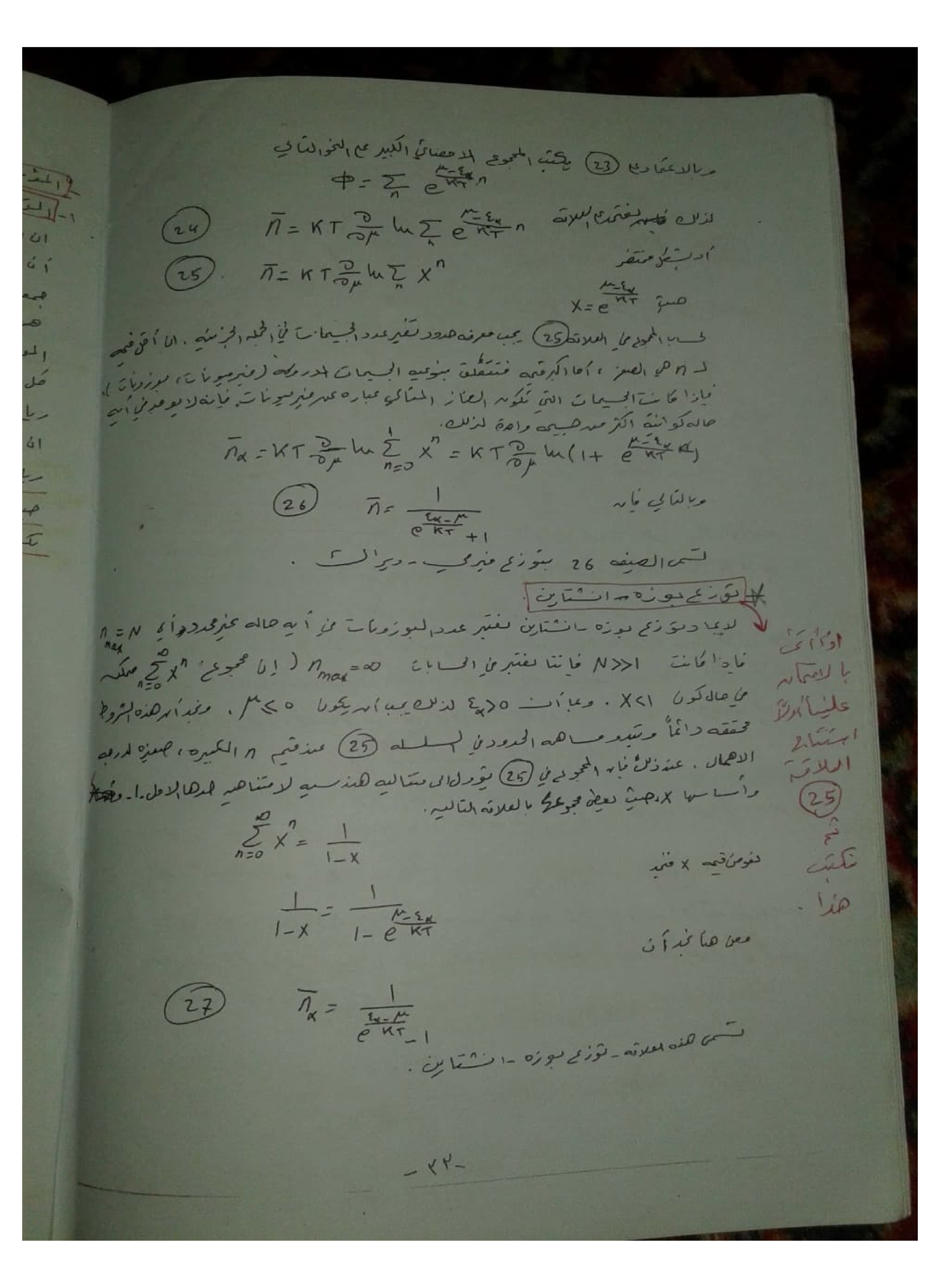
(22) $\varepsilon = n\cdot\varepsilon_\alpha$

عدا عن ذلك فإن هنالك $n$ جسيم من $N$ امكانية تدخل في الجملة الجزئية المدروسة. ومن جراء عدم تمايز الجسيمات فإن حالة واحدة للجملة الجزئية تتطابق مع أي مجموعة مؤلفة من $n$ ذرة، لذلك فإن

$$\Omega(\varepsilon,n)=\Omega(n)=1$$

ومن هنا ينتج أن

(23) $W(\varepsilon,n)=W(n)=\dfrac{e^{\frac{\mu-\varepsilon_\alpha}{kT}n}}{\sum e^{\frac{\mu-\varepsilon_\alpha}{kT}n}}$



وبالاعتماد على (23) يكتب المجموع الاحصائي الكبير على النحو التالي

$$\Phi = \sum_n e^{\frac{\mu-\varepsilon_\alpha}{KT} n}$$

لذلك فإنه يعطى بالعلاقة

$$\bar{n} = KT \frac{\partial}{\partial \mu} \ln \sum_n e^{\frac{\mu-\varepsilon_\alpha}{KT} n} \qquad (24)$$

أو بشكل مختصر

$$\bar{n} = KT \frac{\partial}{\partial \mu} \ln \sum_n x^n \qquad (25)$$

حيث $x = e^{\frac{\mu-\varepsilon_\alpha}{KT}}$

لحساب المجموع في العلاقة (25) يجب معرفة حدود تغير عدد الجسيمات في الحالة الجزئية. الحد الأدنى لـ $n$ هو الصفر، أما الأكبر فتتعلق بنوعية الجسيمات المدروسة (فيرميونات، بوزونات). فإذا كانت الجسيمات التي تكون الغاز المثالي عبارة عن فيرميونات. فإنه لا يوجد في أية حالة كوانتية أكثر من جسيم واحد لذلك.

$$\bar{n}_\alpha = KT \frac{\partial}{\partial \mu} \ln \sum_{n=0}^{1} x^n = KT \frac{\partial}{\partial \mu} \ln\left(1 + e^{\frac{\mu-\varepsilon_\alpha}{KT}}\right)$$

وبالتالي فإنه

$$\bar{n} = \frac{1}{e^{\frac{\varepsilon_\alpha-\mu}{KT}}+1} \qquad (26)$$

تسمى الصيغة 26 بتوزع فيرمي - ديراك.

*** توزع بوزه - انشتاين**

لدينا في توزع بوزه - انشتاين نعتبر عدد البوزونات في أية حالة غير محدود أي $n_{max} = N$ فإذا كانت $N \gg 1$ فإننا نعتبر في الحسابات $n_{max} = \infty$) إن المجموع $\sum_{n=0}^{\infty} x^n$ يصبح ممكناً في حال كون $x < 1$. وبما أن $\varepsilon_\alpha > 0$ لذلك يجب أن يكون $\mu \leq 0$، وعندها هذه الشروط محققة دائماً ونستطيع مساهمة الحدود في السلسلة (25) عند قيم $n$ الكبيرة، صغيرة لدرجة الاهمال. عند ذلك فإن المجموع في (25) يتحول الى متتالية هندسية لامتناهية حدها الأول 1. وأساسها $x$، حيث نعطي مجموعها بالعلاقة التالية.

$$\sum_{n=0}^{\infty} x^n = \frac{1}{1-x}$$

نعوض قيمة $x$ فنجد

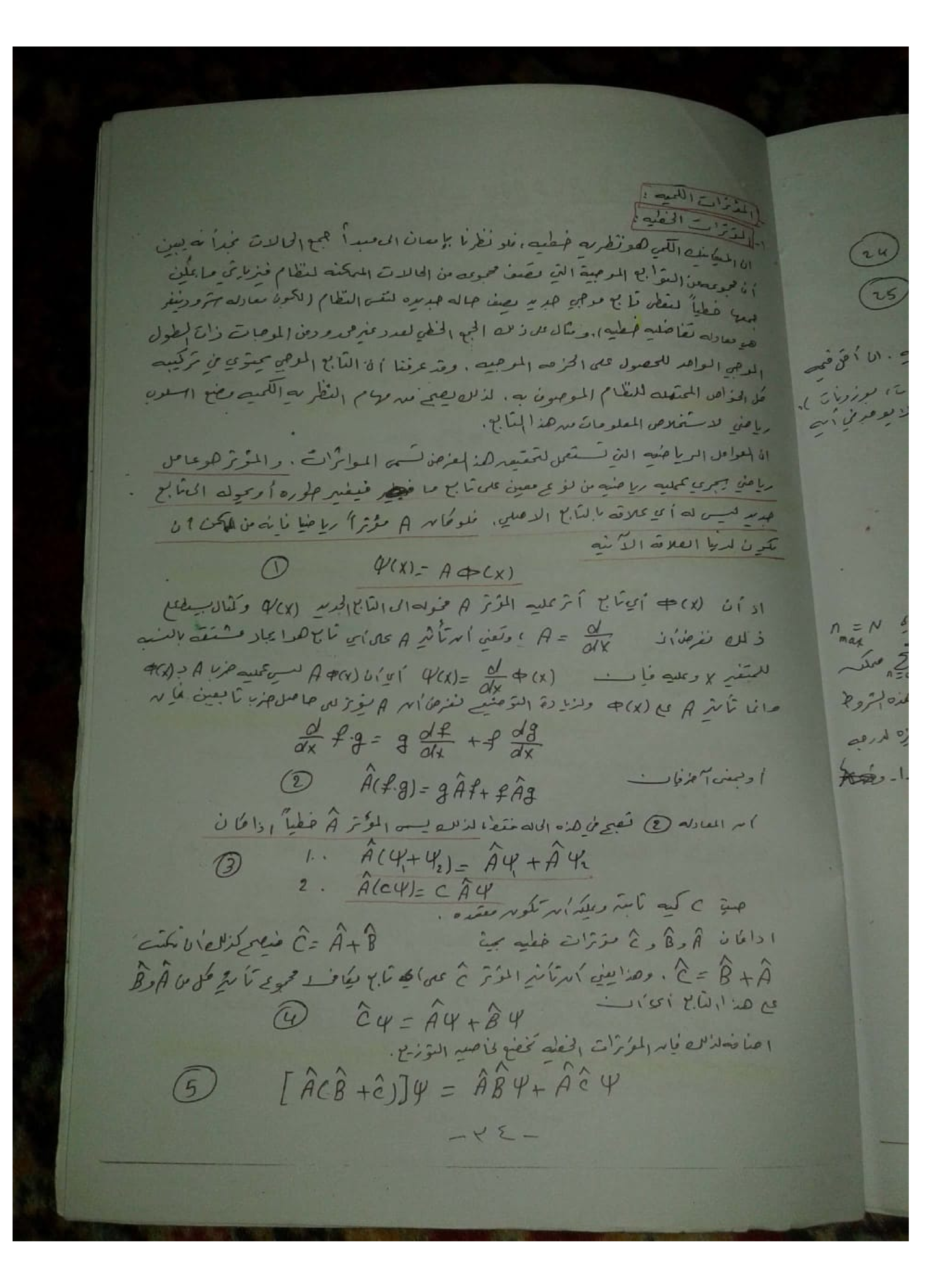
$$\frac{1}{1-x} = \frac{1}{1-e^{\frac{\mu-\varepsilon_\alpha}{KT}}}$$

ومن هنا نجد أن

$$\bar{n}_\alpha = \frac{1}{e^{\frac{\varepsilon_\alpha-\mu}{KT}}-1} \qquad (27)$$

تسمى هذه العلاقة - توزع بوزه - انشتاين.

اوكي بالامتحان علينا اشتقاق العلاقة (25) ثم نكتب هذا.



## المؤثرات الكمية :

### المؤثرات الخطية :

١- ان الميكانيك الكمي هو نظرية خطية، فلو نظرنا بإمعان الى مبدأ جمع الحالات نجد انه يبين أن مجموع بعض التوابع الموجية التي تصف مجموعة من الحالات الممكنة لنظام فيزيائي ما يكون جمعها خطياً لنعطي تابع موجي جديد يصف حالة جديدة لنفس النظام (لكون معادلة شرودينغر هي معادلة تفاضلية خطية)، ومثال عن ذلك الجمع الخطي لعدد غير محدود من الموجات ذات الطول الموجي الواحد للحصول على الحزمة الموجية. وقد عرفنا أن التابع الموجي يحتوي في تركيبه كل الخواص المحتملة للنظام الموصوف به. لذلك يصبح من مهام النظرية الكمية وضع اسلوب رياضي لاستخلاص المعلومات من هذا التابع.

ان العوامل الرياضية التي تستعمل لتحقيق هذا الغرض تسمى المؤثرات. والمؤثر هو عامل رياضي يجري عملية رياضية من نوع معين على تابع ما فيغير صورته أو يحوله الى تابع جديد ليس له أي علاقة بالتابع الاصلي. فلو كان $A$ مؤثراً رياضياً فانه من الممكن أن تكون لدينا العلاقة الآتية

$$\Psi(x) = A\Phi(x) \qquad (1)$$

اي أن $\Phi(x)$ أي تابع أثر عليه المؤثر $A$ محوله الى التابع الجديد $\Psi(x)$ وكمثال بسيط على ذلك نفرض أن $A = \frac{d}{dx}$، وتعني أن تأثير $A$ على أي تابع هو ايجاد مشتقه بالنسبة للمتغير $x$ وعليه فان $\Psi(x) = \frac{d}{dx}\Phi(x)$ أي أن $A\Phi(x)$ ليس عملية ضرب $A$ بـ $\Phi(x)$ وانما تأثير $A$ مع $\Phi(x)$ وللزيادة التوضيح نفرض أن $A$ يؤثر على حاصل ضرب تابعين فان

$$\frac{d}{dx} f\cdot g = g\frac{df}{dx} + f\frac{dg}{dx}$$

او بمعنى آخر فان

$$\hat{A}(f\cdot g) = g\hat{A}f + f\hat{A}g \qquad (2)$$

ان المعادلة (2) تصبح في هذه الحالة محققة لذلك يسمى المؤثر $\hat{A}$ خطياً، اذا كان

$$(3) \quad 1.\ \hat{A}(\Psi_1 + \Psi_2) = \hat{A}\Psi_1 + \hat{A}\Psi_2$$

$$2.\ \hat{A}(c\Psi) = c\hat{A}\Psi$$

حيث $c$ كمية ثابتة ويمكن أن تكون معقدة.

اذا كان $\hat{A}$ و $\hat{B}$ و $\hat{C}$ مؤثرات خطية بحيث $\hat{C} = \hat{A} + \hat{B}$ فيصح كذلك ان نكتب $\hat{C} = \hat{B} + \hat{A}$. وهذا يعني أن تأثير المؤثر $\hat{C}$ على أي تابع يكافئ مجموع تأثير كل من $\hat{A}$ و $\hat{B}$ مع هذا التابع أي أن

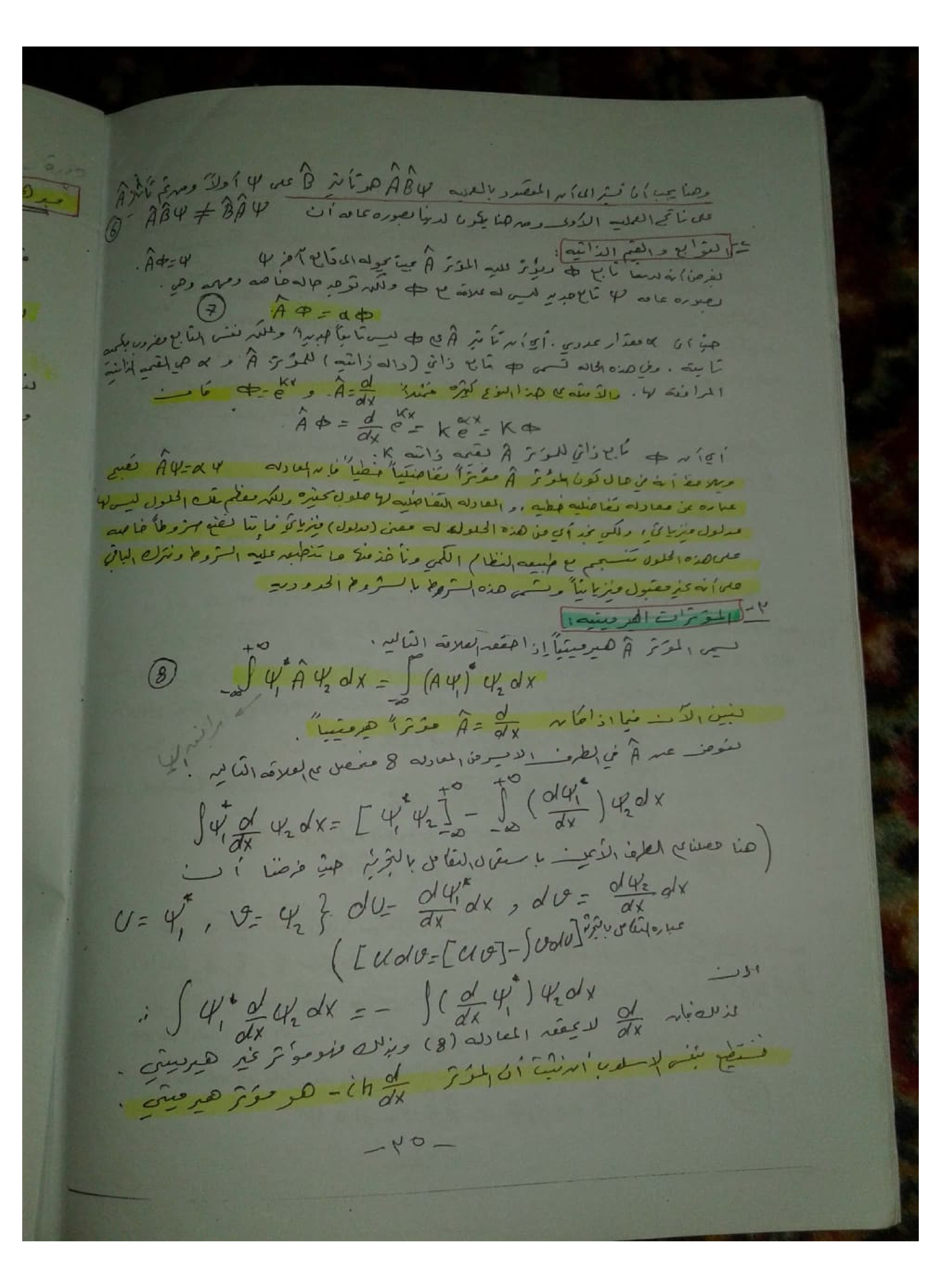
$$\hat{C}\Psi = \hat{A}\Psi + \hat{B}\Psi \qquad (4)$$

اضافة لذلك فان المؤثرات الخطية تخضع لخاصية التوزيع.

$$[\hat{A}(\hat{B} + \hat{C})]\Psi = \hat{A}\hat{B}\Psi + \hat{A}\hat{C}\Psi \qquad (5)$$



Scanned by CamScanner



وهنا يجب أن نشير الى أنه المقصود بالعملية $\hat{A}\hat{B}\Psi$ هو تأثير $\hat{B}$ على $\Psi$ أولاً ومن ثم تأثير $\hat{A}$ على ناتج العملية الأولى ومن هنا يكون لدينا بصورة عامة أن $\hat{A}\hat{B}\Psi \neq \hat{B}\hat{A}\Psi$ (6)

3- التوابع والقيم الذاتية:

لنفرض أنه لدينا تابع $\Phi$ ويؤثر عليه المؤثر $\hat{A}$ حيث يحوله الى تابع آخر $\Psi$ $\hat{A}\Phi = \Psi$. بصورة عامة $\Psi$ تابع جديد ليس له علاقة مع $\Phi$ ولكن توجد حالة خاصة ومهمة وهي:

$$\hat{A}\Phi = \alpha\Phi \quad (7)$$

حيث أن $\alpha$ مقدار عددي. أي أنه تأثير $\hat{A}$ في $\Phi$ ليس تابعاً جديداً ولكن نفس التابع مضروب بكمية ثابتة. وفي هذه الحالة تسمى $\Phi$ تابع ذاتي (دالة ذاتية) للمؤثر $\hat{A}$ و $\alpha$ هي القيمة الذاتية المرافقة له. والأمثلة عن هذا النوع كثيرة منها: $\hat{A} = \frac{d}{dx}$ و $\Phi = e^{kx}$ كما في:

$$\hat{A}\Phi = \frac{d}{dx}e^{kx} = k e^{kx} = k\Phi$$

أي أنه $\Phi$ تابع ذاتي للمؤثر $\hat{A}$ بقيمة ذاتية $k$.

ويلاحظ أنه في حال كون المؤثر $\hat{A}$ مؤثراً تفاضلياً خطياً فإن المعادلة $\hat{A}\Psi = \alpha\Psi$ تعتبر عبارة عن معادلة تفاضلية خطية، والمعادلة التفاضلية لها حلول كثيرة ولكن معظم تلك الحلول ليس لها مدلول فيزيائي، ولكن نجد أي من هذه الحلول له معنى (مدلول) فيزيائي فإننا نفرض شروطاً خاصة على هذه الحلول تنسجم مع طبيعة النظام الكمي ونأخذ منها ما تنطبق عليه الشروط ونترك الباقي على أنه غير مقبول فيزيائياً وتسمى هذه الشروط بالشروط الحدودية.

4- المؤثرات الهرميتية:

يسمى المؤثر $\hat{A}$ هيرميتياً إذا حقق العلاقة التالية:

$$\int_{-\infty}^{+\infty}\Psi_1^*\hat{A}\Psi_2\,dx = \int_{-\infty}^{+\infty}(A\Psi_1)^*\Psi_2\,dx \quad (8)$$

لنبين الآن فيما إذا كان $\hat{A} = \frac{d}{dx}$ مؤثراً هيرميتياً.

لنعوض عن $\hat{A}$ في الطرف الأيسر من المعادلة 8 فنحصل على العلاقة التالية:

$$\int \Psi_1^*\frac{d}{dx}\Psi_2\,dx = \left[\Psi_1^*\Psi_2\right]_{-\infty}^{+\infty} - \int_{-\infty}^{+\infty}\left(\frac{d\Psi_1^*}{dx}\right)\Psi_2\,dx$$

(هنا حصلنا على الطرف الأيمن باستخدام التكامل بالتجزئة حيث فرضنا أن

$$u=\Psi_1^*,\quad v=\Psi_2 \;\}\; du = \frac{d\Psi_1^*}{dx}dx,\quad dv = \frac{d\Psi_2}{dx}dx$$

عبارة التكامل بالتجزئة $\int u\,dv = [uv] - \int v\,du$)

الآن

لذلك فإنه $\int \Psi_1^*\frac{d}{dx}\Psi_2\,dx = -\int\left(\frac{d}{dx}\Psi_1^*\right)\Psi_2\,dx$ ∴ $\frac{d}{dx}$ لا يحقق المعادلة (8) وبذلك فهو مؤثر غير هيرميتي.

نستطيع بنفس الأسلوب أن نثبت أن المؤثر $-i\hbar\frac{d}{dx}$ هو مؤثر هيرميتي.

**برهنة:** القيم الذاتية للمؤثر هيرميتي حقيقية دائماً.

لنفرض أن $\psi_i(x)$ هي إحدى التوابع الذاتية للمؤثر الهيرميتي $\hat{A}$ وأن $a_i$ هي قيمته الذاتية المرافقة له: أي أن

$$\hat{A}\psi_i(x) = a_i\,\psi_i(x) \qquad (9)$$

لنأخذ المرافق المعقد (العقدي) لهذه المعادلة

$$\hat{A}^*\psi_i^*(x) = a_i^*\,\psi_i^*(x) \qquad (10)$$

نضرب المعادلة (9) من اليسار بالتابع $\psi_i^*$ ونضرب المعادلة (10) من اليمين بالتابع $\psi_i$ ونكامل على كل القيم المقبولة للمتغير $x$ فنحصل على

$$\int_{-\infty}^{+\infty}\psi_i^*\hat{A}\psi_i\,dx = \int_{-\infty}^{+\infty} a_i\psi_i^*\psi_i\,dx$$

$$\int_{-\infty}^{+\infty}\hat{A}^*\psi_i^*\psi_i\,dx = \int_{-\infty}^{+\infty} a_i^*\psi_i^*\psi_i\,dx$$

وبما أن $\hat{A}$ مؤثر هيرميتي بالفرض فإن الطرفين الأيسرين من المعادلتين الأخيرتين متساويان وعليه يتساوى الطرفان الأيمنان فنحصل على معادلة أي أن

$$\int_{-\infty}^{+\infty} a_i\psi_i^*\psi_i\,dx = \int_{-\infty}^{+\infty} a_i^*\psi_i^*\psi_i\,dx \Rightarrow (a_i - a_i^*)\int_{-\infty}^{+\infty}\psi_i^*\psi_i\,dx = 0 \qquad (11)$$

وبما أن التكامل في العلاقة (11) لا يساوي الصفر إذن فإن $a_i - a_i^* = 0$ ومنه $a_i = a_i^*$

وهذا يعني أن $a$ كمية حقيقية.

٤- التوابع المشتركة لأكثر من مؤثر - أقواس التبادل

إذا كان $\hat{A}$ و $\hat{B}$ مؤثرين خطيين وأن التابع $\psi$ يحقق المعادلتين:

$$\hat{A}\psi = \alpha\psi \qquad \text{و} \qquad \hat{B}\psi = \beta\psi$$

فإن التابع $\psi$ هو دالة ذاتية مشتركة للمؤثرين $\hat{A}$ و $\hat{B}$ في آن واحد.

لنؤثر بالمؤثرين $\hat{A}$ و $\hat{B}$ على التابع $\psi$ بصورة متعاقبة كالآتي:

$$\hat{B}\hat{A}\psi = \hat{B}(\alpha\psi) = \alpha\hat{B}\psi = \alpha\beta\psi \qquad (12)$$

ولو عكسنا عملية التأثير نحصل على

$$\hat{A}\hat{B}\psi = \hat{A}(\beta\psi) = \beta\hat{A}\psi = \beta\alpha\psi \qquad (13)$$

بطرح المعادلة (13) من (12) نحصل على

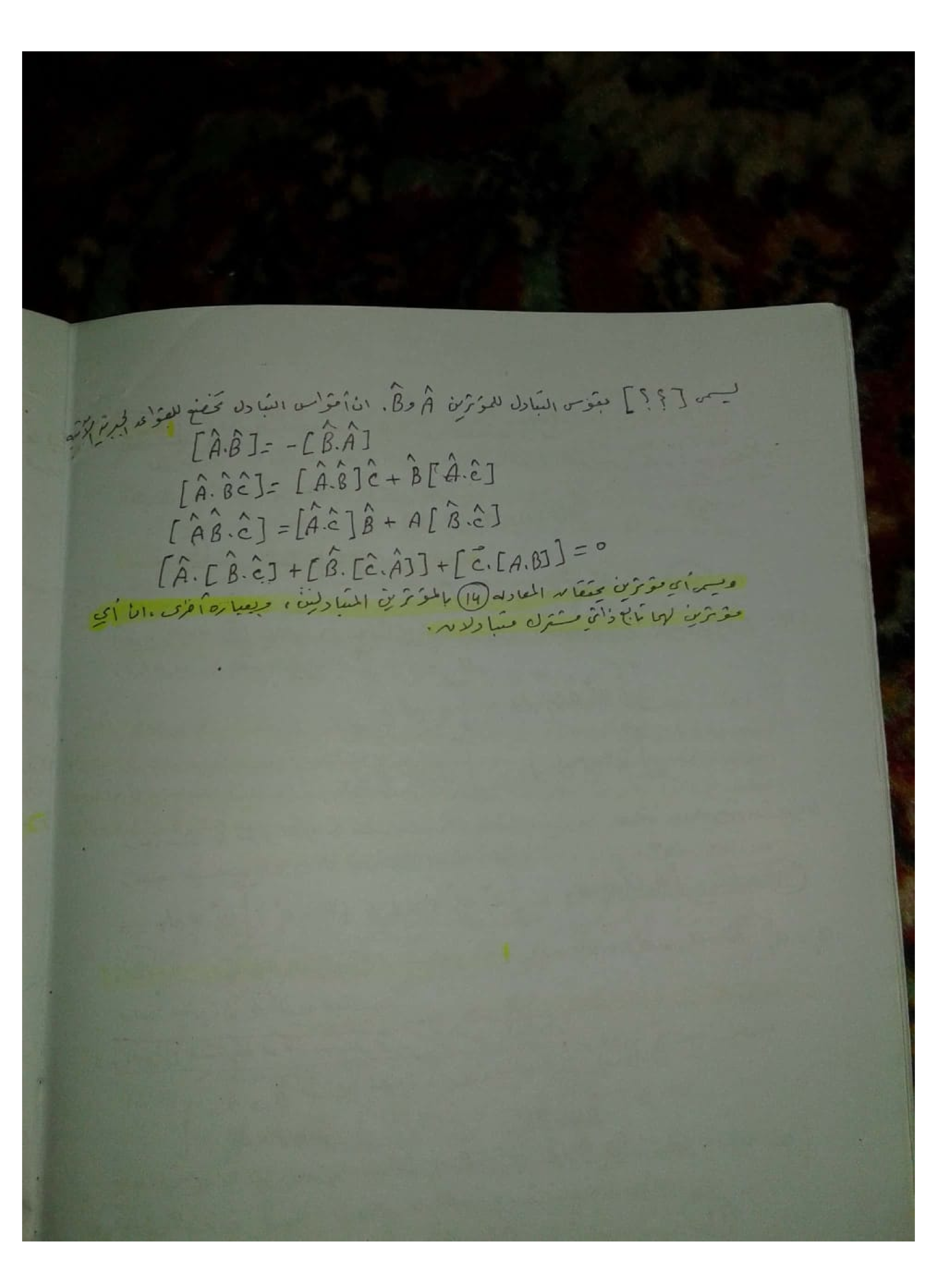
$$(\hat{B}\hat{A} - \hat{A}\hat{B})\psi = (\beta\alpha - \alpha\beta)\psi$$

أي أن

$$(\hat{B}\hat{A} - \hat{A}\hat{B})\psi = 0 \qquad (14)$$

وهذه العلاقة تكتب اختصاراً (اصطلاحاً)

$$[\hat{B}\,\hat{A}]\psi = 0$$



يسمى [ ؟ ؟ ] بقوس التبادل للمؤثرين $\hat{A}$ و $\hat{B}$. ان أقواس التبادل تخضع للقواعد الجبرية الآتية

$$[\hat{A}.\hat{B}] = -[\hat{B}.\hat{A}]$$

$$[\hat{A}.\hat{B}\hat{C}] = [\hat{A}.\hat{B}]\hat{C} + \hat{B}[\hat{A}.\hat{C}]$$

$$[\hat{A}\hat{B}.\hat{C}] = [\hat{A}.\hat{C}]\hat{B} + A[\hat{B}.\hat{C}]$$

$$[\hat{A}.[\hat{B}.\hat{C}] + [\hat{B}.[\hat{C}.\hat{A}]] + [\vec{C}.[A.B]] = 0$$

ويسمى أي مؤثرين يحققان المعادلة (14) بالمؤثرين المتبادلين، وبعبارة أخرى، انا أي مؤثرين لها تابع ذاتي مشترك متبادلان.

اذ أن الدوال الذاتية $u_n$ تمثل المتجهات الاساسية المتعامدة (تقابل $\vec{e}_n$) و $C_n$ هي بمثابة مساقط الدالة $\psi(\vec{r})$ على $u_n$ المختلفة (هنا يكون مفهوم المسقط ليس دقيقاً تماماً بالنسبة للدالة لأن المتجه له قيمة واحدة بينما يكون للدالة عدد غير محدود من القيم ولذلك فالاصح استعمال مصطلح اسهام $u_n$ في $\psi(\vec{r})$.

تسمى مجموعة الدوال الاساسية $u_n$ مجموعة كاملة اذا تحقق الشرط الآتي.

$$\lim \left[ \psi(\vec{r}) - \sum_{n=1}^{m} C_n u_n(\vec{r}) \right] = 0$$

في الفضاء الثلاثي نستطيع دائماً ايجاد مقادير قابلة للقياس باستعمال خاصية الضرب العددي فان طول المتجه نجده من العلاقة.

(*) $|\vec{r}|^2 = \vec{r} \cdot \vec{r}$ أو $|\vec{r}|^2 = \sum_{i=1}^{3} x_i^2$

أي أننا لا نستطيع ايجاد كميات مقاسة عملياً الا بعد اجراء الضرب العددي. لذلك يصبح من الضروري تعريف علاقة لحساب ناتج الضرب العددي لدالتين في فضاء هلبرت. ان ذلك يعرف كالآتي

$$(\psi_1 \cdot \psi_2) = \int \psi_1^*(x)\, \psi_2(x)\, dx$$

ولقد سبق ان أشرنا الى أن الدوال الاساسية في فضاء هلبرت هي دوال متعامدة وذلك لكي تأخذ محل $\vec{e}_1 \vec{e}_2 \vec{e}_3$ في الفضاء الثلاثي، والواقع فانه لكي تكون متعامدة يجب أن تكون دوالاً لمؤثر هرميتي معين. أو بعبارة أخرى اذا كانت الدوال الاساسية دوالاً ذاتية لمؤثر هرميتي معين فهي دوال متعامدة. لنبرهن ذلك على النحو التالي.

نفرض الدوال الاساسية $u_n$ هي دوال ذاتية لمؤثر هرميتي $\hat{A}$.

① $\hat{A} u_n = a_n u_n$

② $\hat{A} u_m = a_m u_m$

وعلى فرض أن $a_n \neq a_m$

نضرب المعادلة الأولى بالدالة $u_m^*$ ونكامل على كل الفضاء:

③ $$\int_{-\infty}^{+\infty} u_m^* \hat{A} u_n\, dx = a_n \int_{-\infty}^{+\infty} u_m^* u_n\, dx$$

لنأخذ المرافق العقدي للمعادلة ② فنحصل على

$$\hat{A}^* u_m^* = a_m^* u_m^* = a_m u_m^*$$

وذلك لأن $a_m$ مقدار حقيقي. وذلك لكونه قيمة ذاتية لمؤثر هرميتي. لنضرب المعادلة الأخيرة من اليمين بالدالة $u_n$ ونكامل.

④ $$\int_{-\infty}^{+\infty} \hat{A}^* u_m^* u_n\, dx = a_m \int u_m^* u_n\, dx$$

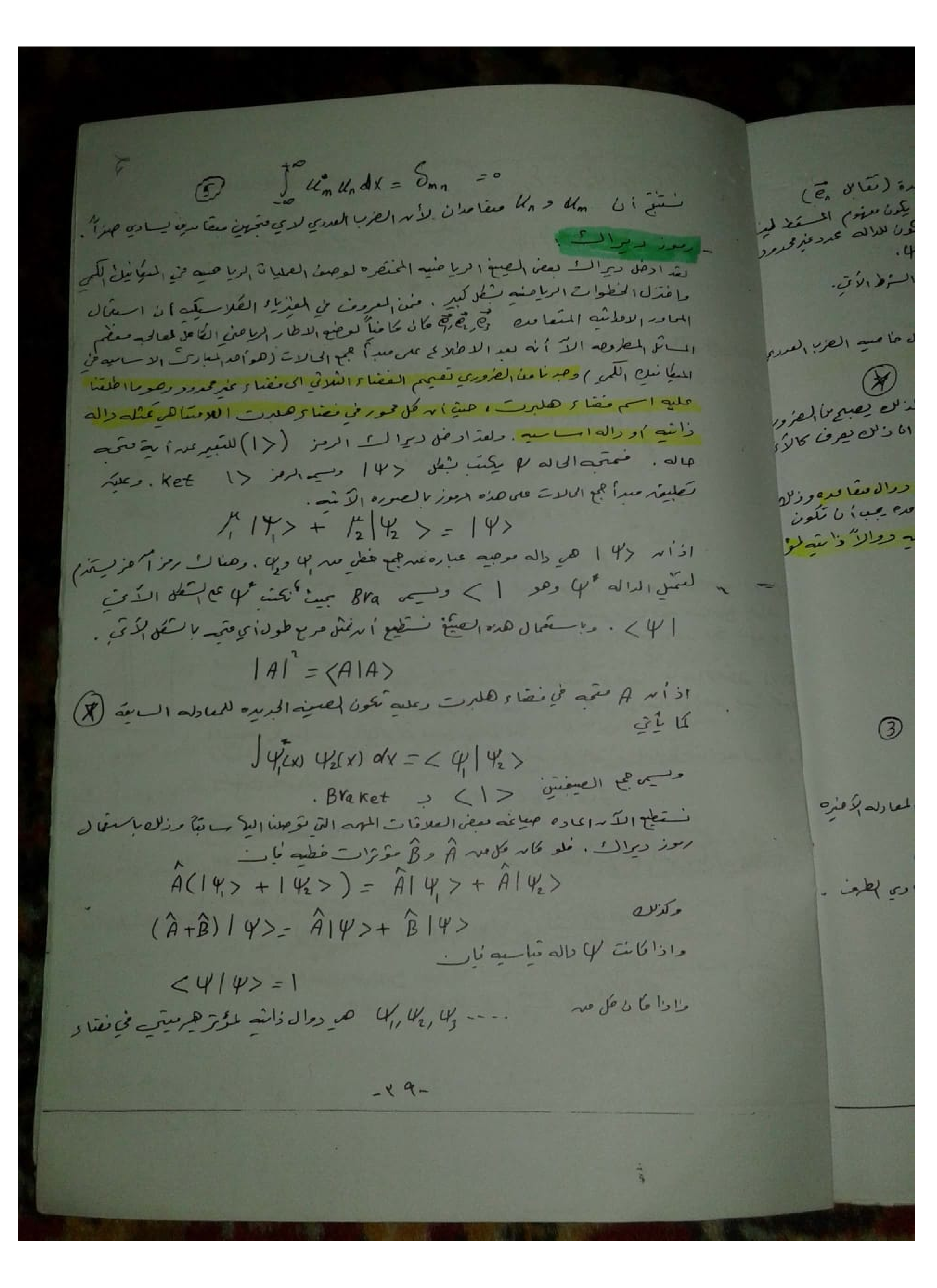
وبما أن $\hat{A}$ مؤثر هرميتي، لذلك فإن الطرف الأيسر من المعادلة ③ يساوي الطرف الأيسر من المعادلة ④ وعليه فإن

$$a_m \int_{-\infty}^{+\infty} u_m^* u_n\, dx = a_n \int_{-\infty}^{+\infty} u_m^* u_n\, dx$$

أو

$$(a_m - a_n) \int_{-\infty}^{+\infty} u_m^* u_n\, dx = 0$$

وبما أن $a_m \neq a_n$ فإن



$$\int_{-\infty}^{\infty} u_m^* u_n \, dx = \delta_{mn} = 0 \quad (5)$$

نستنتج ان $u_m$ و $u_n$ متعامدان لأن الضرب العددي لاي متجهين متعامدين يساوي صفراً .

## - رموز ديراك :

لقد ادخل ديراك بعض الصيغ الرياضية المختصرة لوصف العمليات الرياضية في الميكانيك الكمي واختزل الخطوات الرياضية بشكل كبير . فمن المعروف في الفيزياء الكلاسيكية ان استعمال المحاور الاحداثية المتعامدة $\vec{e}_1, \vec{e}_2, \vec{e}_3$ كان كافياً لوضع الاطار الرياضي الكامل لمعالجة معظم المسائل المطروحة الا انه بعد الاطلاع على مبدأ جمع الحالات (وهو احد المبادئ الاساسية في الميكانيك الكمي) وجدنا من الضروري تقسيم الفضاء الثلاثي الى فضاء غير محدود وصوما اطلقنا عليه اسم فضاء هلبرت ، حيث ان كل محور في فضاء هلبرت اللامتناهي يمثل دالة ذاتية او دالة اساسية . ولقد ادخل ديراك الرمز $(|\rangle)$ للتعبير عن اية متجه حالة . فمتجه الحالة $\psi$ يكتب بشكل $|\psi\rangle$ ويسمى الرمز $|\rangle$ Ket . وعليه تطبيق مبدأ جمع الحالات على هذه الرموز بالصورة الآتية .

$$\mu_1 |\psi_1\rangle + \mu_2 |\psi_2\rangle = |\psi\rangle$$

اذ ان $|\psi\rangle$ هي دالة موجية عبارة عن جمع خطي من $\psi_1$ و $\psi_2$ . وهناك رمز آخر يستخدم لتمثيل الدالة $\psi^*$ وهو $\langle|$ ويسمى Bra بحيث تكتب $\psi^*$ مع الشكل الآتي $\langle\psi|$ . وباستعمال هذه الصيغ نستطيع ان نمثل مربع طول اي متجه بالشكل الآتي .

$$|A|^2 = \langle A|A\rangle$$

اذ ان $A$ متجه في فضاء هلبرت وعليه تكون الصيغة الجديدة للمعادلة السابقة كما يأتي

$$\int \psi_1^*(x)\, \psi_2(x)\, dx = \langle \psi_1 | \psi_2 \rangle$$

ويسمى جمع الصيغتين $\langle|\rangle$ بـ Braket .

نستطيع الآن اعادة صياغة بعض العلاقات المهمة التي توصلنا اليها سابقاً وذلك باستعمال رموز ديراك . فلو كان كل من $\hat{A}$ و $\hat{B}$ مؤثرات خطية فان

$$\hat{A}(|\psi_1\rangle + |\psi_2\rangle) = \hat{A}|\psi_1\rangle + \hat{A}|\psi_2\rangle$$

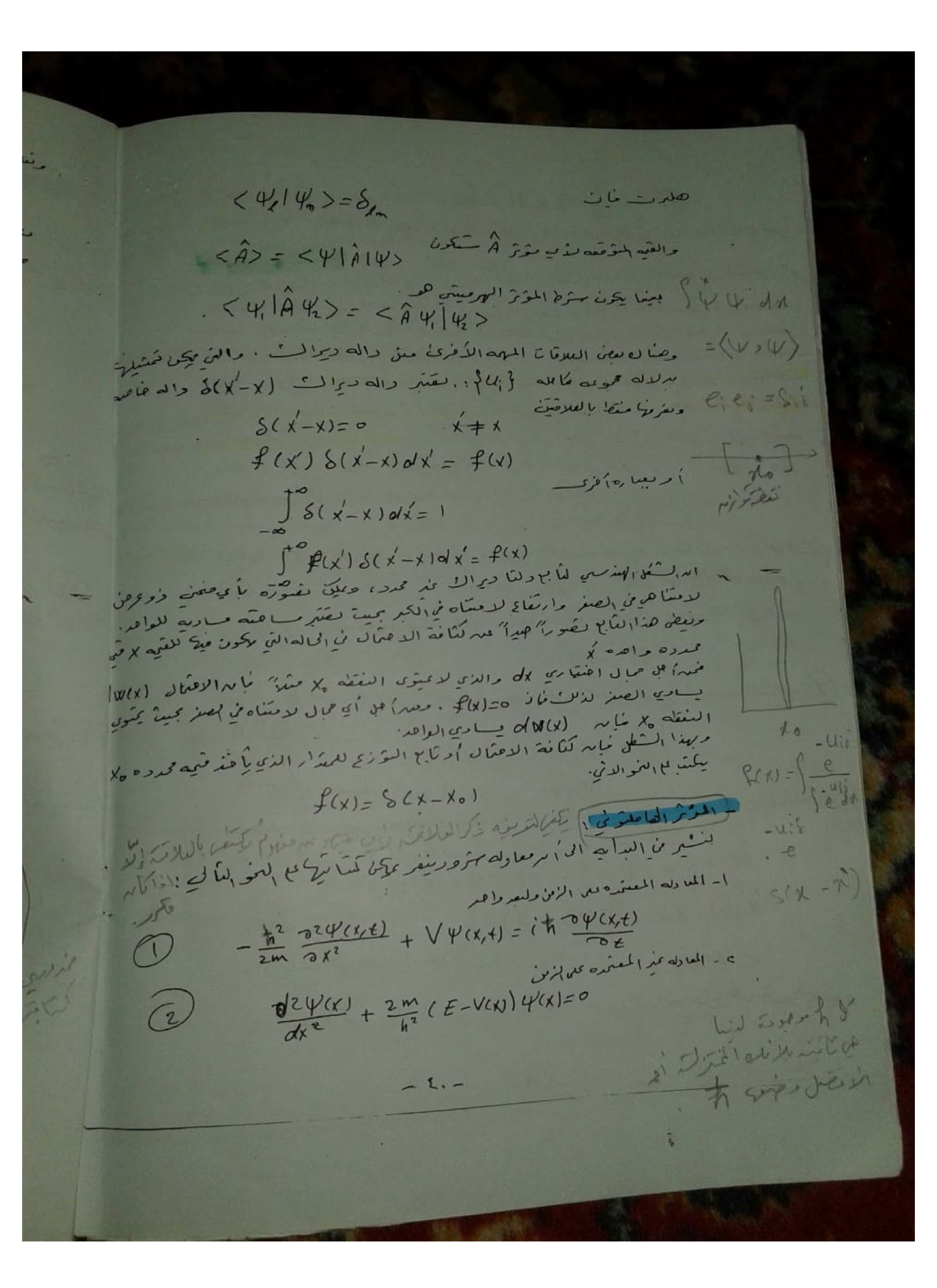
وكذلك

$$(\hat{A}+\hat{B})|\psi\rangle = \hat{A}|\psi\rangle + \hat{B}|\psi\rangle$$

واذا كانت $\psi$ دالة قياسية فان

$$\langle\psi|\psi\rangle = 1$$

واذا كان كل من $\psi_1, \psi_2, \psi_3 \ldots$ هي دوال ذاتية لمؤثر هرميتي في فضاء



هلبرت خان $\langle \psi_l | \psi_m \rangle = \delta_{lm}$

والقيمة المتوقعة لأي مؤثر $\hat{A}$ ستكون $\langle \hat{A} \rangle = \langle \psi | \hat{A} \psi \rangle$

بينما يكون شرط المؤثر الهيرميتي هو $\langle \psi_1 | \hat{A} \psi_2 \rangle = \langle \hat{A} \psi_1 | \psi_2 \rangle$ .

وهناك بعض العلاقات المهمة الأخرى مثل دالة ديراك . والتي يمكن تمثيلها بدلالة مجموعة كاملة $\{\psi_i\}$ : تعتبر دالة ديراك $\delta(x'-x)$ دالة خاصة ونعرفها منطقياً بالعلاقتين

$$\delta(x'-x)=0 \qquad x' \neq x$$

$$f(x')\,\delta(x'-x)\,dx' = f(x)$$

أو بعبارة أخرى

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \delta(x'-x)\,dx' = 1$$

$$\int_{-\infty}^{+\infty} f(x')\,\delta(x'-x)\,dx' = f(x)$$

إن الشكل الهندسي لتابع دلتا ديراك غير محدد، ويمكن تصوره بأي منحني ذو عرض لا متناهي في الصغر وارتفاع لا متناهي في الكبر بحيث تعتبر مساحته مساوية للواحد. ونفيض هذا التابع تصوراً جيداً عن كثافة الاحتمال في الحالة التي يكون فيها للقيمة $x$ قيمة محددة واحدة $x'$

فمثلاً في مجال اختياري $dx$ والذي لا يحتوي النقطة $x_0$ مثلاً تكون كثافة الاحتمال $|W(x)|$ يساوي الصفر لذلك فإن $f(x)=0$ . ومثلاً في أي مجال لا متناهي في الصغر بحيث يحتوي النقطة $x_0$ فإن $dW(x)$ يساوي الواحد.

وبهذا الشكل فإن كثافة الاحتمال أو تابع التوزيع للمقدار الذي يأخذ قيمة محددة $x_0$ يكتب على النحو الآتي:

$$f(x) = \delta(x-x_0)$$

- المؤثر الهاملتوني :

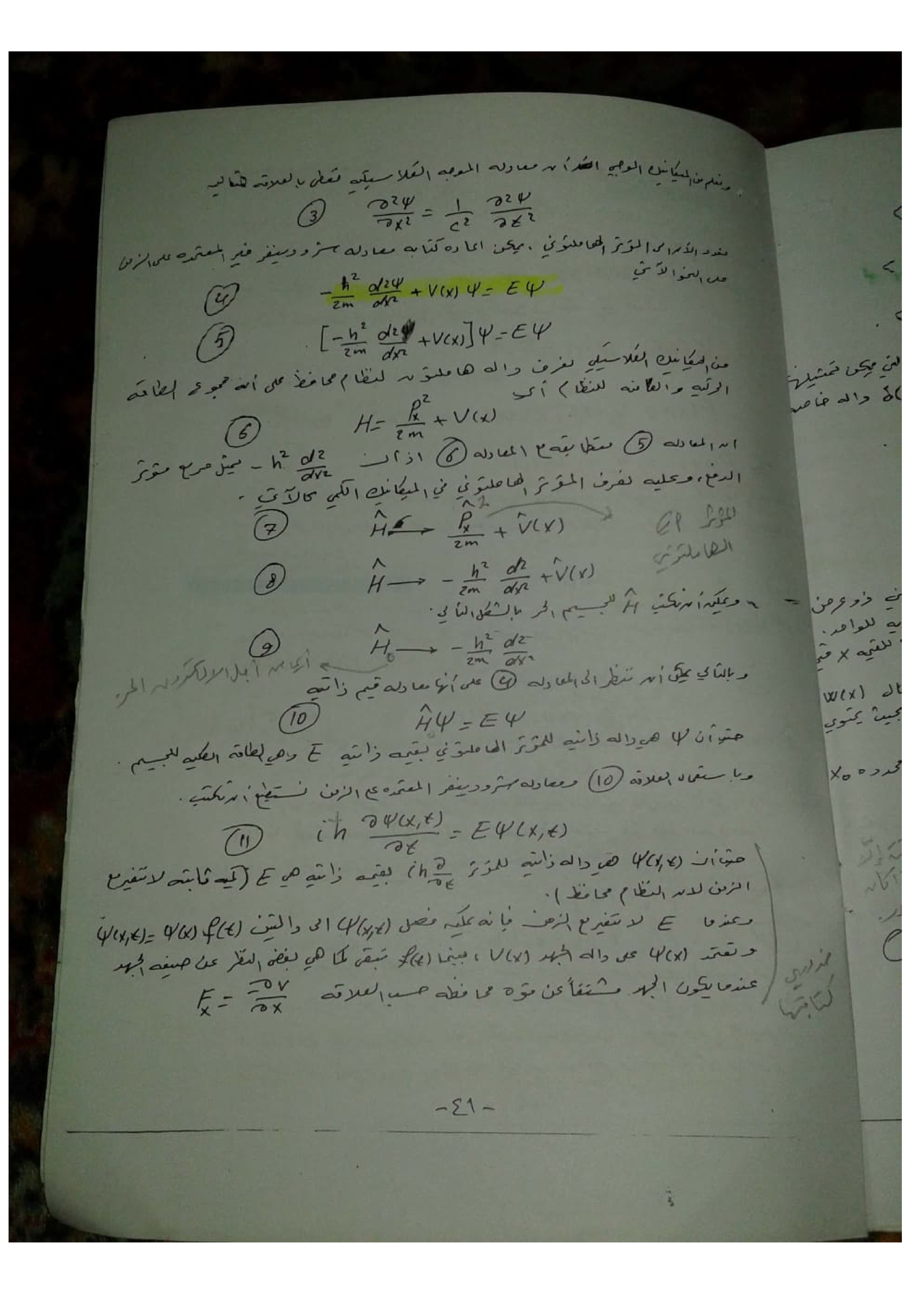
لنشير في البداية إلى أن معادلة شرودينغر يمكن كتابتها على النحو التالي:

١- المعادلة المعتمدة على الزمن وللبعد واحد

$$(1) \quad -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2 \psi(x,t)}{\partial x^2} + V\psi(x,t) = i\hbar \frac{\partial \psi(x,t)}{\partial t}$$

٢- المعادلة غير المعتمدة على الزمن

$$(2) \quad \frac{d^2\psi(x)}{dx^2} + \frac{2m}{\hbar^2}\left(E-V(x)\right)\psi(x) = 0$$



ونعلم من الميكانيك الموجي أن معادلة الموجة الكلاسيكية تعطى بالعلاقة التالية

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} = \frac{1}{c^2}\frac{\partial^2 \psi}{\partial t^2} \quad (3)$$

بعد إدراك المؤثر الهاملتوني، يمكن إعادة كتابة معادلة شرودينغر غير المعتمدة على الزمن على النحو الآتي

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2\psi}{dx^2} + V(x)\psi = E\psi \quad (4)$$

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2} + V(x)\right]\psi = E\psi \quad (5)$$

من الميكانيك الكلاسيكي نعرف دالة هاملتون لنظام محافظ على أنه مجموع الطاقة الحركية والكامنة للنظام أي

$$H = \frac{p_x^2}{2m} + V(x) \quad (6)$$

إن المعادلة (5) متطابقة مع المعادلة (6) إذا كان $-\hbar^2 \frac{d^2}{dx^2}$ يمثل مربع مؤثر الزخم، وعليه نعرف المؤثر الهاملتوني في الميكانيك الكمي كالآتي.

$$\hat{H} \longrightarrow \frac{\hat{p}_x^2}{2m} + \hat{V}(x) \quad (7)$$

المؤثر الهاملتوني

$$\hat{H} \longrightarrow -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2} + \hat{V}(x) \quad (8)$$

وعليه أن نكتب $\hat{H}$ للجسيم الحر بالشكل التالي:

$$\hat{H}_0 \longrightarrow -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2} \quad (9)$$

أي بإهمال الإلكترون الحر

وبالتالي يمكن أن ننظر إلى المعادلة (4) على أنها معادلة قيم ذاتية

$$\hat{H}\psi = E\psi \quad (10)$$

حيث أن $\psi$ هي دالة ذاتية للمؤثر الهاملتوني بقيمة ذاتية $E$ وهي الطاقة الكلية للجسيم.

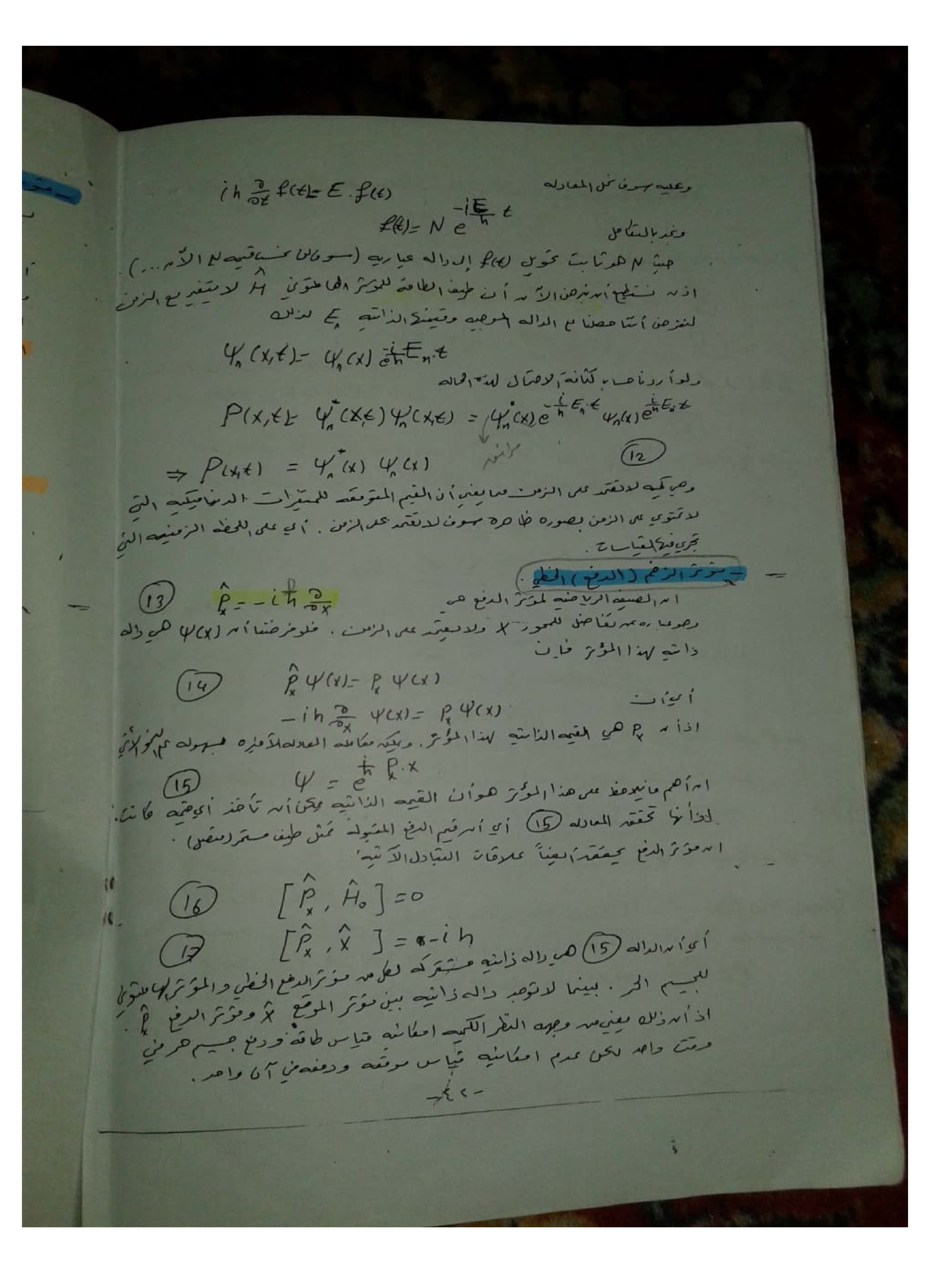
وباستعمال العلاقة (10) ومعادلة شرودينغر المعتمدة على الزمن نستطيع أن نكتب.

$$i\hbar \frac{\partial \psi(x,t)}{\partial t} = E\psi(x,t) \quad (11)$$

حيث أن $\psi(x,t)$ هي دالة ذاتية للمؤثر $i\hbar\frac{\partial}{\partial t}$ بقيمة ذاتية هي $E$ (كمية ثابتة لا تتغير مع الزمن لأن النظام محافظ).

وعندما $E$ لا تتغير مع الزمن فإنه علينا فصل $\psi(x,t)$ إلى دالتين $\psi(x,t) = \psi(x) f(t)$

وتعتمد $\psi(x)$ على دالة الجهد $V(x)$، بينما $f(t)$ تبقى كما هي بغض النظر عن صيغة الجهد عندما يكون الجهد مشتقاً عن قوة محافظة حسب العلاقة $F_x = -\frac{\partial V}{\partial x}$



وعليه سوف نحل المعادلة

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} f(t) = E . f(t)$$

وعند بالتكامل

$$f(t) = N e^{-\frac{iE}{\hbar} t}$$

حيث N هو ثابت تحويل الدالة f(t) إلى دالة عيارية (سوف لن نحسب قيمته الآن ...).
اذا نستطيع ان نفرض الآن أن طيف الطاقة للمؤثر الهاملتوني $\hat{H}$ لا يتغير مع الزمن
لنفرض أننا حصلنا على الدالة الموجية وقيمتها الذاتية $E_n$ لذلك

$$\psi_n(x,t) = \psi_n(x) e^{-\frac{i}{\hbar}E_n t}$$

ولو أردنا حساب كثافة الاحتمال لهذه الحالة

$$P(x,t) = \psi_n^*(x,t)\psi_n(x,t) = \psi_n^*(x) e^{\frac{i}{\hbar}E_n t} \psi_n(x) e^{-\frac{i}{\hbar}E_n t}$$

مرافقه

(12) $$\Rightarrow P(x,t) = \psi_n^*(x)\psi_n(x)$$

وهي كمية لا تعتمد على الزمن مما يعني أن القيم المتوقعة للمتغيرات الديناميكية التي لا تحتوي على الزمن بصورة ظاهرة سوف لا تعتمد على الزمن. أي على اللحظة الزمنية التي تجري فيها القياسات.

- مؤثر الزخم (الدفع الخطي).

ان الصيغة الرياضية لمؤثر الدفع هي

(13) $$\hat{p}_x = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x}$$

وهو عبارة عن تفاضل للمحور X ولا يعتمد على الزمن. فلو فرضنا أن $\psi(x)$ هي دالة ذاتية لهذا المؤثر فإن

(14) $$\hat{p}_x \psi(x) = p_x \psi(x)$$

أي أن

$$-i\hbar \frac{\partial}{\partial x}\psi(x) = p_x\psi(x)$$

اذا ان $p_x$ هي القيمة الذاتية لهذا المؤثر. ويمكن حل المعادلة الأخيرة بسهولة على النحو الآتي

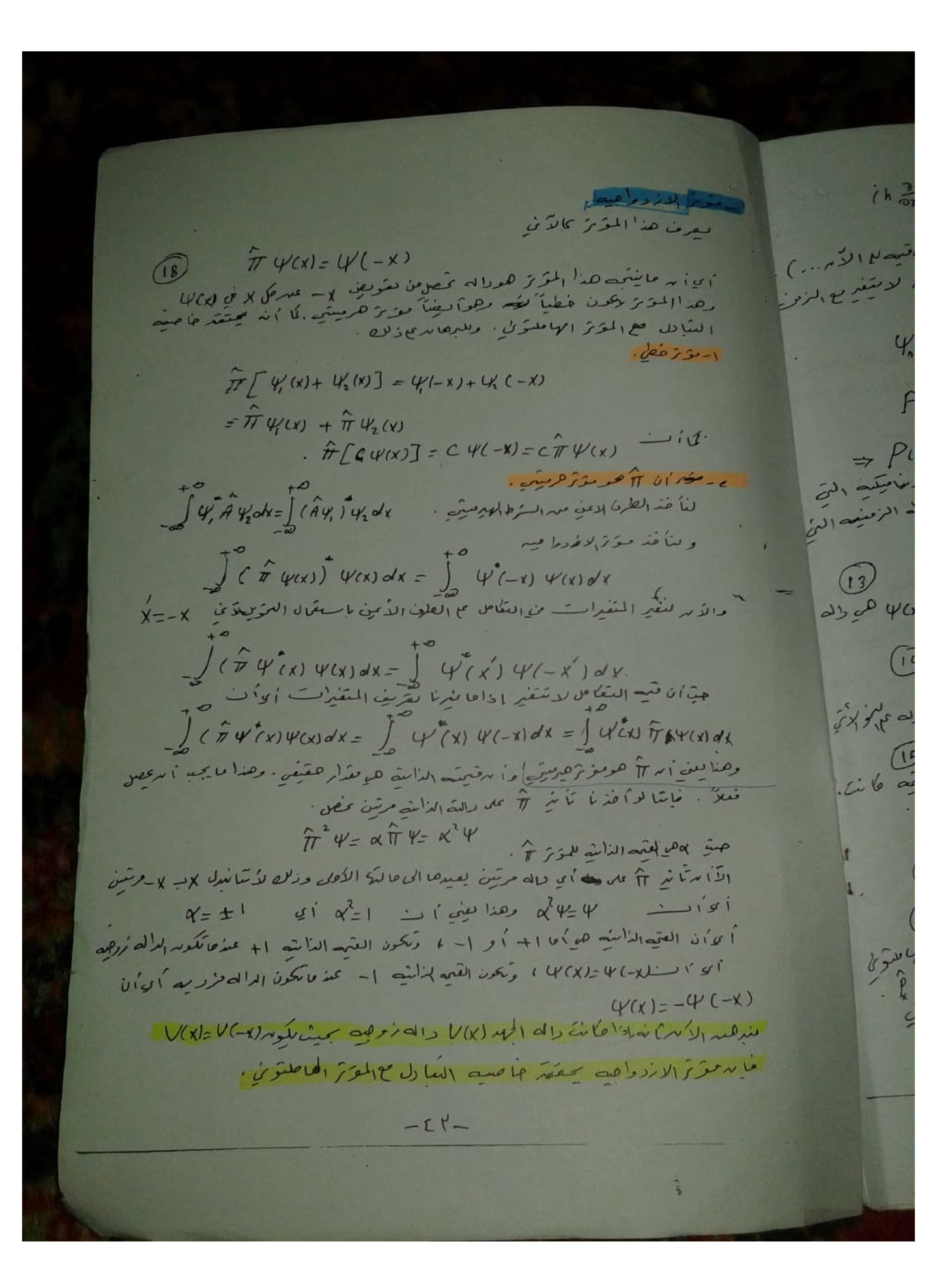
(15) $$\psi = e^{\frac{i}{\hbar}p_x . x}$$

ان أهم ما يلاحظ على هذا المؤثر هو أن القيمة الذاتية يمكن أن تأخذ أي قيمة كانت. لذا لا تحقق المعادلة (15) أي أن رقم الدفع المشمول تمثل طيف مستمر (متصل).
ان مؤثر الدفع يحقق أيضاً علاقات التبادل الآتية:

(16) $$[\hat{p}_x, \hat{H}_0] = 0$$

(17) $$[\hat{p}_x, \hat{x}] = -i\hbar$$

أي أن الدالة (15) هي دالة ذاتية مشتركة لكل من مؤثر الدفع الخطي والمؤثر الهاملتوني للجسيم الحر. بينما لا توجد دالة ذاتية بين مؤثر الموقع $\hat{x}$ ومؤثر الدفع $\hat{p}_x$.
اذ ان ذلك يعني من وجهة النظر الكمية امكانية قياس طاقة ودفع جسيم حر في وقت واحد لكن عدم امكانية قياس موقعه ودفعه في آن واحد.



**- مؤثر الازدواجية**

يعرف هذا المؤثر كالآتي

$$\hat{\pi}\,\psi(x) = \psi(-x) \qquad (18)$$

أي أن ما ينتجه هذا المؤثر هو دالة تحصل من تعويض $-x$ عن كل $x$ في $\psi(x)$ وهذا المؤثر يكون خطياً وهو أيضاً مؤثر هرميتي. كما أنه يحقق خاصية التبادل مع المؤثر الهاملتوني. وللبرهان على ذلك.

**١- مؤثر خطي.**

$$\hat{\pi}\left[\psi_1(x) + \psi_2(x)\right] = \psi_1(-x) + \psi_2(-x)$$

$$= \hat{\pi}\,\psi_1(x) + \hat{\pi}\,\psi_2(x)$$

كذلك أن

$$\hat{\pi}\left[c\,\psi(x)\right] = c\,\psi(-x) = c\,\hat{\pi}\,\psi(x).$$

**٢- نبين أن $\hat{\pi}$ هو مؤثر هرميتي.**

لنأخذ الطرف الأيمن من الشرط الهرميتي.

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \psi_1^{*}\hat{A}\,\psi_2\,dx = \int_{-\infty}^{+\infty} (\hat{A}\psi_1)^{*}\psi_2\,dx$$

ولنأخذ مؤثر الازدواجية

$$\int_{-\infty}^{+\infty} (\hat{\pi}\,\psi(x))^{*}\,\psi(x)\,dx = \int_{-\infty}^{+\infty} \psi^{*}(-x)\,\psi(x)\,dx$$

والآن لنغير المتغيرات في التكامل مع الطرف الأيمن باستعمال التعويض الآتي $x' = -x$

$$\int_{-\infty}^{+\infty} (\hat{\pi}\,\psi^{*}(x))\,\psi(x)\,dx = \int_{-\infty}^{+\infty} \psi^{*}(x')\,\psi(-x')\,dx.$$

حيث أن قيمة التكامل لا تتغير إذا ما غيرنا تعريف المتغيرات أي أن

$$\int_{-\infty}^{+\infty} (\hat{\pi}\,\psi^{*}(x))\,\psi(x)\,dx = \int_{-\infty}^{+\infty} \psi^{*}(x)\,\psi(-x)\,dx = \int_{-\infty}^{+\infty} \psi^{*}(x)\,\hat{\pi}\,\psi(x)\,dx$$

وهذا يعني أن $\hat{\pi}$ هو مؤثر هرميتي وأن قيمته الذاتية هي مقدار حقيقي. وهذا ما يجب أن يحصل فعلاً. فإذا ما أخذنا تأثير $\hat{\pi}$ على دالة الذاتية مرتين نحصل.

$$\hat{\pi}^{2}\psi = \alpha\,\hat{\pi}\,\psi = \alpha^{2}\psi$$

حيث $\alpha$ هي القيمة الذاتية للمؤثر $\hat{\pi}$.

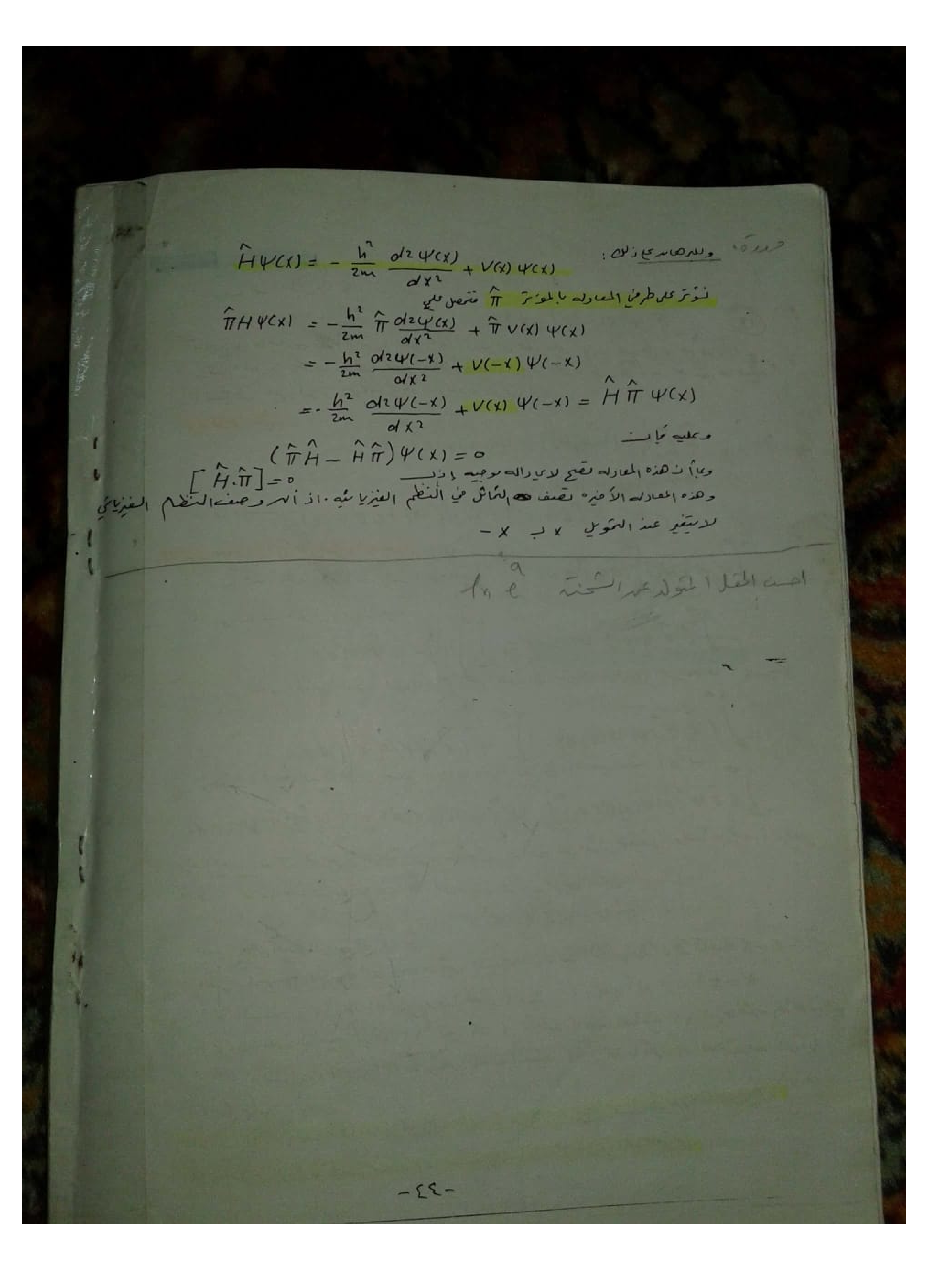
الآن تأثير $\hat{\pi}$ على أي دالة مرتين يعيدها إلى حالتها الأولى وذلك لأننا نبدل $x$ بـ $-x$ مرتين أي أن $\alpha^{2}\psi = \psi$ وهذا يعني أن $\alpha^{2} = 1$ أي $\alpha = \pm 1$

أي أن القيم الذاتية هي إما $+1$ أو $-1$ ، وتكون القيمة الذاتية $+1$ عندما تكون الدالة زوجية أي أن $\psi(x) = \psi(-x)$ ، وتكون القيمة الذاتية $-1$ عندما تكون الدالة فردية أي أن

$$\psi(x) = -\psi(-x)$$

لنبرهن الآن أنه إذا كانت دالة الجهد $V(x)$ دالة زوجية بحيث تكون $V(x) = V(-x)$

فإن مؤثر الازدواجية يحقق خاصية التبادل مع المؤثر الهاملتوني.



وللبرهان على ذلك:

$$\hat{H}\Psi(x) = -\frac{h^2}{2m}\frac{d^2\Psi(x)}{dx^2} + V(x)\Psi(x)$$

نؤثر على طرفي المعادلة بالمؤثر $\hat{\pi}$ فنحصل على

$$\hat{\pi}H\Psi(x) = -\frac{h^2}{2m}\hat{\pi}\frac{d^2\Psi(x)}{dx^2} + \hat{\pi}V(x)\Psi(x)$$

$$= -\frac{h^2}{2m}\frac{d^2\Psi(-x)}{dx^2} + V(-x)\Psi(-x)$$

$$= -\frac{h^2}{2m}\frac{d^2\Psi(-x)}{dx^2} + V(x)\Psi(-x) = \hat{H}\hat{\pi}\Psi(x)$$

وعليه فإن

$$(\hat{\pi}\hat{H} - \hat{H}\hat{\pi})\Psi(x) = 0$$

وبما أن هذه المعادلة تصح لأي دالة موجية إذن $[\hat{H}.\hat{\pi}] = 0$

وهذه المعادلة الأخيرة تصف التماثل في النظم الفيزيائية. إذ أن وصف النظم الفيزيائي لا يتغير عند التحويل $x$ بـ $-x$

احسب المجال المتولد عن الشحنة